

377/14

**Synthesen mit alpha-Diiminen und Endiaminen:
Neue Dehydroimidazolone und -thione,
Tetraazafulvalene, Pyrrolopyrrole
und Cyclopentapyrazine**

Disbui. München

1988

Claus Engelhardt

Synthesen mit α -Diimininen und Endiaminen:
Neue Dehydroimidazolone und - thione, Tetraazafulvalene,
Pyrrolopyrrole und Cyclopentapyrazine

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Claus Engelhardt
aus München

1988

1. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Professor Dr. Hans-Rudolf Pfaendler

Der Fakultät eingereicht am: 21. September 1988

Mündliche Prüfung am: 3. November 1988

Meinen Eltern

Das Leben ist sinnlos, grausam, dumm und dennoch prachtvoll - es macht sich nicht über den Menschen lustig (denn dazu gehört Geist), aber es kümmert sich um den Menschen nicht mehr als um den Regenwurm. Daß ausgerechnet der Mensch eine Laune und ein grausames Spiel der Natur sei, ist ein Irrtum, den der Mensch sich erfindet, weil er sich zu wichtig nimmt. Wir müssen erst sehen, daß wir Menschen es keineswegs schwerer haben als jeder Vogel und jede Ameise, sondern eher leichter und schöner. Wir müssen die Grausamkeit des Todes erst in uns aufnehmen, nicht durch Jammern, sondern durch Auskosten dieser Verzweiflung. Erst dann, wenn man die ganze Scheußlichkeit oder Sinnlosigkeit der Natur in sich aufgenommen hat, kann man beginnen sich dieser rohen Sinnlosigkeit gegenüber zu stellen und sie zu einem Sinn zu zwingen. Es ist das Höchste, wozu der Mensch fähig ist. Alles andere macht das Vieh besser.

Für die meisten ist die Sinnlosigkeit gar kein Leid, so wenig wie für den Regenwurm. Aber eben die Wenigen, die vom Leid ergriffen werden und nach dem Sinn zu suchen beginnen, machen den Sinn der Menschheit aus.

Hermann Hesse



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1982 bis Juli 1987 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge, zahlreichen Anregungen, seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten und für das mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich

- meinen Kolleginnen und Kollegen und allen Mitarbeitern für die kameradschaftliche und kooperative Atmosphäre im Arbeitskreis sowie für viele Diskussionen und wertvolle Anregungen;
- Herrn Dr. Hans-Ulrich Wagner für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen und für hilfreiche Diskussionen;
- allen Praktikanten für ihre eifrige Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums;
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die zuverlässige Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Herrn R. Seidl, Frau C. Rohrmeier, Frau I. Kronseder, Frau I. Janatschek sowie meinen Kollegen aus der Anorganischen Chemie, Herrn Dr. D. Schlosser und Herrn H. Schuster für die rasche Anfertigung von Spektren;
- meinem Kollegen Herrn Dr. O. Schieda für sorgfältiges Korrekturlesen und wertvolle Ratschläge;
- meiner Schwester Christiane für das Zeichnen eines Teils der Formelbilder;
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
B. ALLGEMEINER TEIL	11
1. Dehydro-imidazolone und - imidazolthione	11
1.1. Literaturübersicht und Syntheseprinzip	11
1.2. Donorsubstituierte Diiminoethane	15
1.2.1. Literaturübersicht	15
1.2.2. Verbesserte Synthese von 65	17
1.2.3. Versuche zur Herstellung cyclischer Diiminoethane	18
1.2.3.1. Literaturübersicht	18
1.2.3.2. Reaktion von Dicyan mit Dithioglykol	19
1.2.3.3. Reaktion von Diaminoethanderivaten mit 65	22
1.2.4. Silylierte Diiminoethane	22
1.3. Synthese der Dehydroimidazol(thi)one	28
1.3.1. Umsetzung von Diiminoethanderivaten mit C_1 -Bausteinen	28
1.3.1.1. Reaktionen mit Phosgen und Thiophosgen	28
1.3.1.2. Reaktionen mit Phosgeniminiumsalzen	32
1.3.2. Umsetzung von 89 zu Imidazo[4,5-b]pyrazinen 94	34
1.4. Diskussion der spektroskopischen Daten der Dehydroimidazol(thi)one 88 , 89 , 91 und 94	37
1.4.1. IR-Spektren; Vergleich mit Cyclopentadienonen	37
1.4.2. Elektronenspektren; Vergleich mit Cyclopentadienonen	40
1.4.3. 1H -NMR-Spektren	45
1.4.4. Massenspektren	47



1.5.	Reaktionen mit Dehydroimidazol(thi)onen	49
2.	Biimidazole	52
2.1.	Synthese des Tetraazafulvalens 118	53
2.1.1.	Reaktion von 82 mit Thiophosgen	53
2.1.2.	Zur Bildungsweise von 118	56
2.2.	Elektronenspektrum von 118	59
2.3.	Reaktionen von 118	60
3.	Versuche zur Synthese neuer Pyrrolo[3,2-b]pyrrole	63
3.1.	Syntheseprinzip	63
3.2.	Reaktion von Dicyan mit methylenaktiven Verbindungen	66
3.2.1.	Literaturübersicht	66
3.2.1.1.	Allgemeines	66
3.2.1.2.	Reaktionen der primären Additionsprodukte	69
3.2.2.	Umsetzungen	72
3.3.	Reaktionen des Diphenylketipinsäuredinitrils (189)	78
3.4.	Reaktionen der Pyrrolopyrrole 157 und ihrer Salze 195	80
3.5.	Reaktionen der arylierten Pyrrolopyrrole 199	83
4.	Versuch zur Herstellung neuer 1,2,5,6-Tetrazocine bzw. 1,2,3-Triazolo[1,2-b]-1,2,3-triazole	85
4.1.	Allgemeines	85
4.2.	Umsetzungen	88
4.2.1.	Umsetzungen mit Benzildihydrazon (212)	88
4.2.2.	Umsetzungen mit Biacetyldihydrazon (220)	90
4.2.3.	Umsetzungen mit Oxalsäuredihydrazid (229)	93
5.	Cyclopentapyrazine	94
5.1.	Allgemeines und Literaturübersicht	94
5.2.	Synthese der Cyclopentapyrazine	97

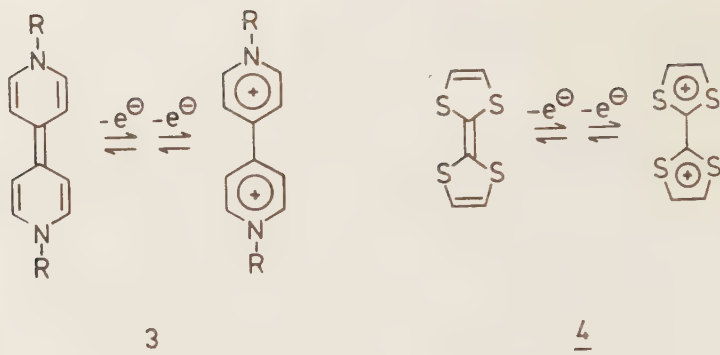
5.2.1.	Umsetzungen mit DAMN	97
5.2.2.	Diskussion der spektroskopischen Daten von 245	102
5.2.3.	Umsetzungen mit α -Diiminoverbindungen	102
5.2.3.1.	Reaktionen mit DISN	102
5.2.3.2.	Reaktionen mit donorsubstituierten Diiminoethanen	103
5.3.	Reaktionen der Cyclopentapyrazine 245	112
C.	EXPERIMENTELLER TEIL	120
D.	ZUSAMMENFASSUNG	160
E.	LITERATURVERZEICHNIS	164
F.	ANHANG	178
	Tabellarische Übersicht aller bekannten Reaktions- produkte von Dicyan mit methylenaktiven Verbindungen	

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

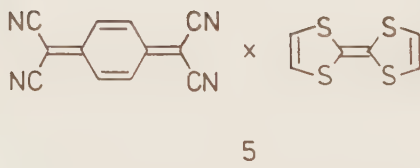
Zweistufige Redoxsysteme sind seit langer Zeit bekannt¹ und haben inzwischen technische Bedeutung als Katalysatoren für photographische Entwickler², als Redoxindikatoren³ und als Herbizide⁴ erlangt. Durch Molekulargewichtsbestimmungen erkannte Weitz^{5,6} 1925 die bereits 1879 von Wurster⁷ entdeckten Farbsalze 1 als Radikalkationen. Das bei der Reduktion von Chinonen



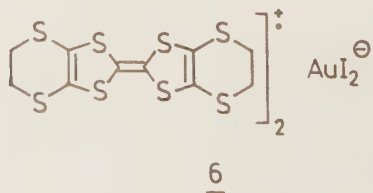
zunächst entstehende Radikalanion 2 ("Semichinon") wurde erstmals 1938 von Michaelis⁸ nachgewiesen. Nach Hünig¹ werden zweistufige Redoxsysteme, bei denen die Endgruppen außerhalb (innerhalb) eines cyclischen π -Systems stehen, das in der reduzierten (oxidierten) Form aromatischen Charakter besitzt, als Wurster-(Weitz-)Systeme bezeichnet. Demnach sind 1 und 2 dem Wurster-Typ zuzuordnen. Wichtige Beispiele für Weitz-Systeme sind das bekannte Viologen⁶ 3 oder das in jüngster Zeit viel untersuchte Tetrathiafulvalen (TTF)^{9,10} 4.



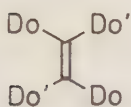
Der aus TTF und Tetracyanochinodimethan (TCNQ)¹¹ gebildete Komplex 5 zeigt mit 650 S/cm eine hohe elektrische Leitfähigkeit¹².



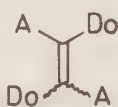
Verbindungen wie 5 sind generell als "Organische Metalle"¹³ von Interesse. Ein intermolekularer Charge-Transfer bewirkt den Ladungstransport. Das Radikalkationsalz 6 zeigt sogar Supraleitfähigkeit unterhalb von 3,2 K¹⁴.



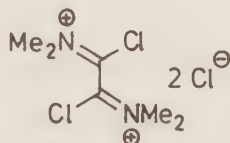
3 und 4 sind Spezialfälle der Klasse der elektronenreichen Olefine 7. Tetrakis-dimethylamino-ethylen (TDAE)¹⁵ (7a) läßt sich mit Kupfer(I)- oder Silber(I)-Salzen zu einem Dikationsalz oxidieren¹⁵. Durch Komproportionierung von Olefin und Dikation konnte auch das Radikalkation erzeugt werden¹⁶. Oxidation des Tetramethoxyethylens (7b) mit Iod ergibt ebenfalls ein Dikation¹⁷. Bei den entsprechenden Tetrakisalkylthio-ethylenen 7c



7



8



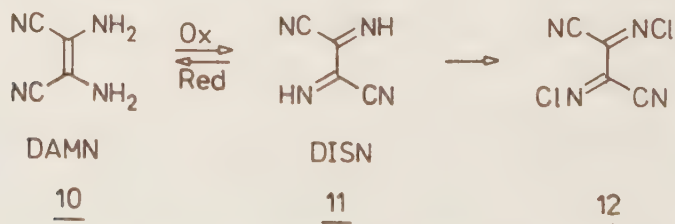
9

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| a) Do, Do' = NMe ₂ | a) Do = NMe ₂ , A = Cl |
| b) Do, Do' = OMe | b) Do = NMe ₂ , A = F |
| c) Do, Do' = SMe | c) Do = NMe ₂ , A = CN |
| d) Do = NR ₂ , Do' = SR | |

führt die elektrochemische Oxidation reversibel nur zu den Radikalkationen. Ein irreversibler Zwei-Elektronenübergang zum Dikation beweist dessen Instabilität¹⁸. Stabile Dikationensalze von 7d erhielt Bacher bei der zweifachen Alkylierung von Dithiooxamiden. Daraus konnte er durch Reduktion die Olefine herstellen. Einen Hinweis auf Radikalkationen fand er nicht¹⁹.

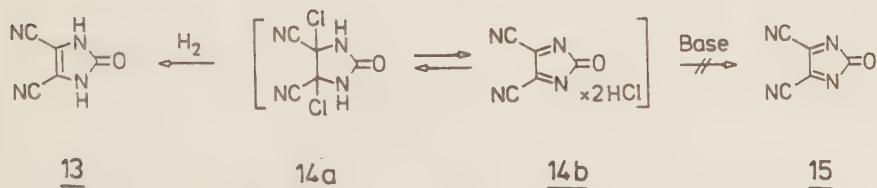
Die donor-akzeptor-substituierten Olefine **8a-c**, die als Bindeglieder zwischen den elektronenreichen Olefinen **7** und dem elektronenarmen Tetracyanethylen angesehen werden können, wurden 1981 von Böhme und Sutuyo^{20a} hergestellt. **8c** konnte schon 1974 von Begland und Mitarbeitern auf einem anderen Weg synthetisiert werden^{25a}. Oxidation von **8a** mit elementarem Chlor führt zu **9**, das wegen seiner Instabilität als praktisch nicht isolierbar beschrieben wurde²⁰.

2,3-Diamino-2-butendinitril (**10**) (DAMN; Diaminomaleonitril) ist ein weiterer Vertreter der Verbindungsklasse **8**. Oxidation von **10** mit Chlor führt zu N,N'-Dichlor-2,3-diimino-butandinitril (**12**)²². Als wahrscheinliche Zwischenstufe der Reaktion gilt das 2,3-Diimino-butandinitril **11** (DISN; Diiminosuccinonitril), das auch direkt durch Oxidation von DAMN erhalten werden kann^{22,23}. Umgekehrt kann DISN leicht durch eine Reihe von Reduktionsmitteln wieder in DAMN umgewandelt werden²².



DAMN ist ein wertvoller und leicht zugänglicher Synthesebaustein ("tetramere Blausäure"²⁴) bei der Herstellung von Heterocyclen^{21,25}. Unter dem Schlagwort "Chemische Evolution" beschreiben Ferris und andere²⁶ die natürliche Entstehung biologisch so wichtiger Verbindungen wie Adenin, Guanin und anderer Purinderivate aus DAMN. Auch das erst seit 1971 bekannte DISN²⁷

wurde vielfältig eingesetzt. Durch Umsetzung mit Phosgen konnten Begland und Mitarbeiter das Imidazolidon **14a** herstellen. Ein Gleichgewicht mit **14b** wird diskutiert. Reduktion mit $\text{H}_2/\text{Pd/C}$



führt zum 4,5-Dicyan-1,3-dihydro-imidazol-2-on (**13**). Alle Versuche, die nur in Lösung halbwegs stabile Verbindung **14** in 4,5-Dicyan-2-imidazol-3-on (**15**) (einen Vertreter der bisher wenig beschriebenen Dehydroimidazolone) umzuwandeln, scheiterten^{27,28}.

Stabile Dehydroimidazolone und Dehydroimidazolthione sollte man erwarten, wenn statt der Cyangruppen Donorsubstituenten ins Molekül eingeführt werden könnten. Betrachtet man die Grenzstruktur **15B**, so kann man Dehydroimidazolone als cyclische 4π -Elektronensysteme auffassen. Solche cyclisch konjugierten Systeme mit $(4n)\pi$ -Elektronen werden nach Breslow als Antiaromaten bezeichnet²⁹. Beispiele für Verbindungen dieser Art sind das Cyclopropenyl-Anion (**16**), das Cyclobutadien (**17**), das Cyclopentadienyl-Kation (**18**) und das Benzoldikation (**19**).





16



17

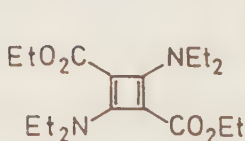


18

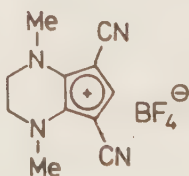


19

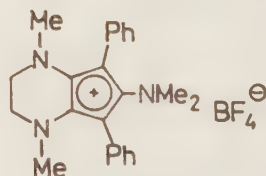
Unsubstituierte Antiaromaten sind sehr instabil. Durch Wahl eines geeigneten Substituentenmusters können sie jedoch derart stabilisiert werden, daß sie bei Raumtemperatur und darüber hinaus beständig sind. So konnten Gompper und Mitarbeiter neben dem ersten stabilen Cyclobutadien 20^{30} eine Reihe kristallisierter Cyclopentadienylumsalze bzw. ihre Aza- und Diazaderivate $21 - 25$ herstellen. Zur Stabilisierung dieser 4π -Systeme tragen sowohl die Donorwirkung der Aminogruppen als auch die Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale durch die polaren, unsymmetrisch



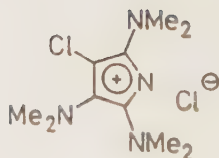
20



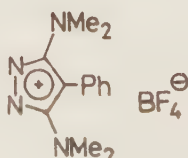
21³²



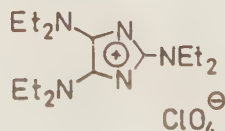
22³³



23³⁴

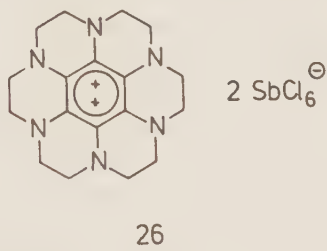


24³⁵

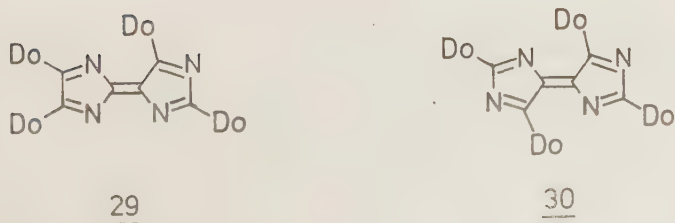
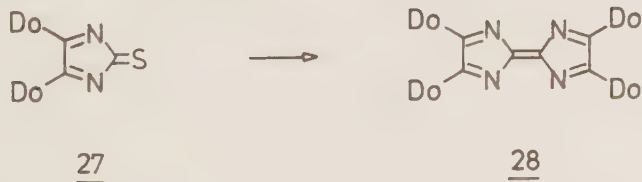


25³⁶

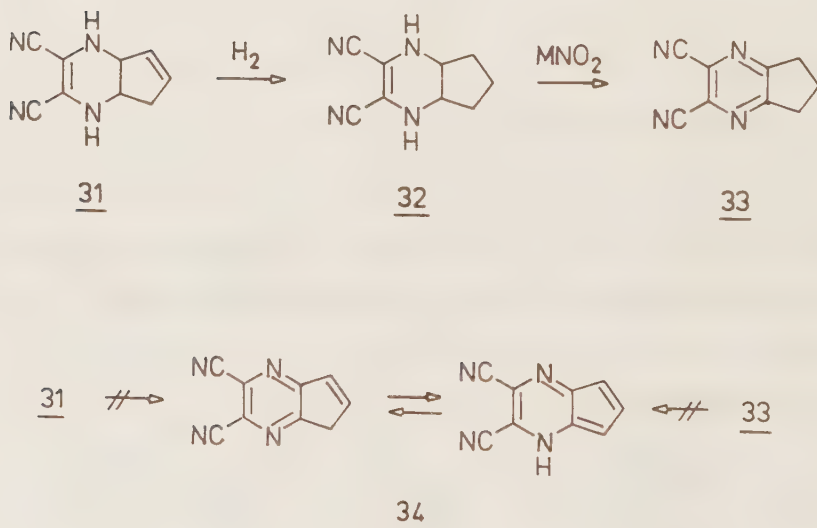
angeordneten Gruppen bei³¹. Breslow synthetisierte 1984 mit dem aminosubstituierten Benzoldikation **26** die erste isolierbare antiaromatische Verbindung mit Triplettgrundzustand (in Lösung)³⁷.



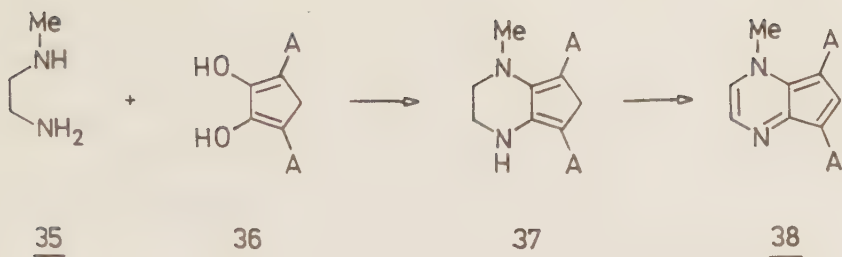
Gelänge die Herstellung elektronenreicher Imidazolthione **27**, so sollten auch neue, donorsubstituierte Tetraazafulvalene **28** zugänglich sein. Unsymmetrische Vertreter dieser Verbindungsklasse wie **29** und **30** konnten bereits von Gompper und Mitarbeitern synthetisiert werden³⁸. Die für Fulvalene ungewöhnliche tiefblaue Farbe der Tetraazafulvalene **30** ist auf einen indigoiden Chromophor zurückzuführen.



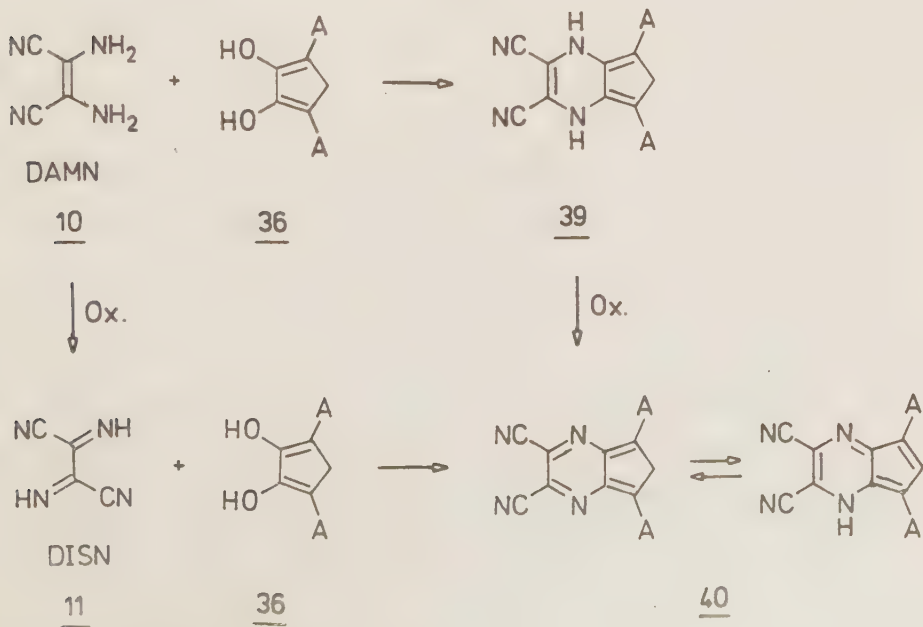
Bei der Cycloaddition von DISN an 1,3-Cyclopentadien erhielten Fukunaga und Begland das Cyclopentapyrazin **31**, das zu **32** reduziert und mit Mangandioxid leicht zu dem Diazaindenderivat **33** aromatisiert werden kann. Dagegen ist es nicht möglich, **31** oder **33** zu dem neuen, mit Azulen isoelektronischen Dehydrocyclopentapyrazin **34** zu oxidieren³⁹.



1986 gelang Gompper und Glöckner die Synthese des Dehydrocyclopentapyrazins **38** durch Umsetzung von N-Methyl-ethylendiamin (**35**) mit dem 1,2-Dihydroxy-cyclopentadien **36** zu **37** und dessen anschließender Oxidation mit Chloranil⁴⁰.



Analog sollte die Umsetzung von **36** mit DAMN zu neuen Donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienen **39** führen, deren Oxidationsprodukte 2,3-Dicyano-cyclopentapyrazine **40** sein müßten. Solche 2,3-disubstituierten Dehydrocyclopentapyrazine sind bisher nicht bekannt. Auf direktem Weg könnte **40** auch durch Umsetzung von DISN mit **36** erhalten werden.



Aufgabe dieser Arbeit war es

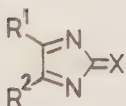
- donorsubstituierte Imidazolone und Imidazolthione herzustellen,
- donorsubstituierte Tetraazafulvalene zu synthetisieren,
- neue Pyrrolopyrrole und Triazolotriazole und
- neue 2,3-disubstituierte Cyclopentapyrazine zu erhalten.

B. ALLGEMEINER TEIL

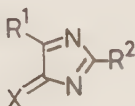
1. Dehydro-imidazolone und -imidazolthione

1.1. Literaturübersicht und Syntheseprinzip

Von Dehydroimidazol(thi)onen gibt es zwei isomere Strukturen, 2-(Thi)oxo-2H-imidazole (41) und 4-(Thi)oxo-4H-imidazole (42).



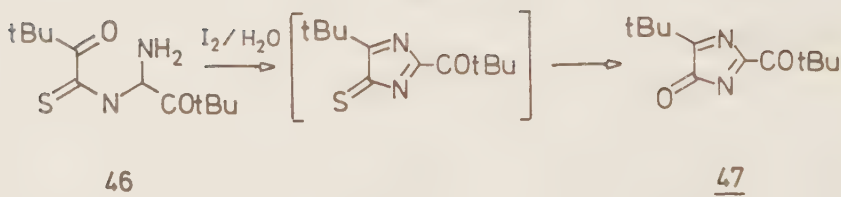
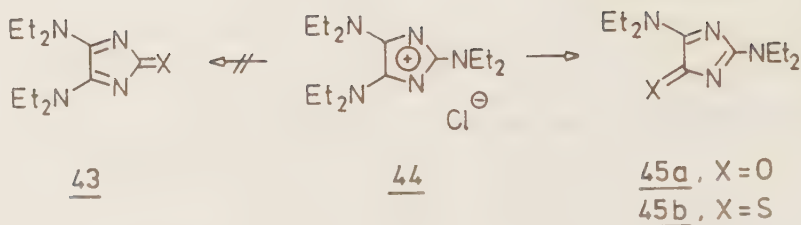
41



42

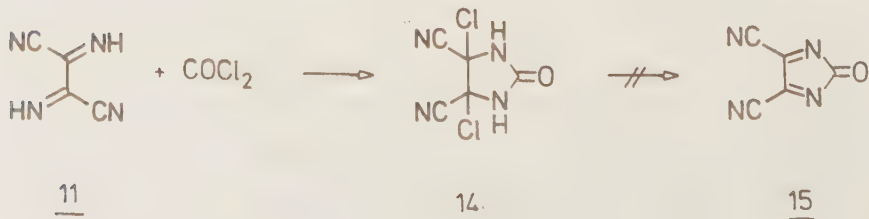
X = O, S

Als Beispiel für 42 ist ein von Kane und Mann hergestelltes Saccharid (X = O, R¹ = β -D-Ribofuranosyl, R² = NH₂) zu nennen⁴¹; die Verbindung liegt, wie alle 2-Aminoimidazole, als Aminotautomeres vor⁴². Bei der Hydrolyse bzw. Thiolyse des Imidazoliumsalzes 44³⁶ erhielten Gompper und Junius nur die 4H-Imidazol-derivate 45a bzw. 45b⁴³. Der einzige weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das von Aissinger und Mitarbeitern erwähnte Imidazolone 47, das aus dem N-Thioacyl-amidin 46 bei der Einwirkung von Iod entstehen soll⁴⁴; mit Ausnahme des Schmelzpunktes und der Elementaranalyse werden keine weiteren Daten angegeben.

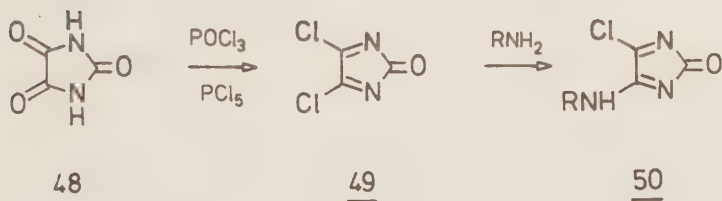


Auch 2H-Dehydroimidazolone (**41**, X=O) sind bisher in der Literatur wenig beschrieben.

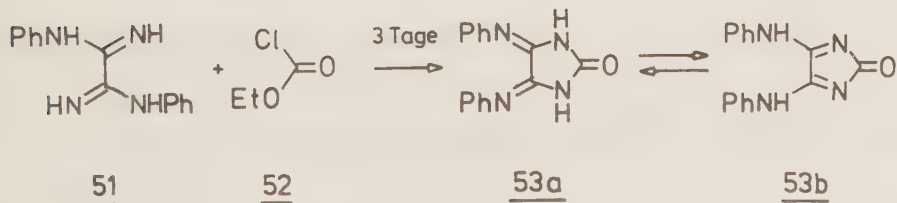
Die Umsetzung von DISN (**11**) mit Phosgen bei -20°C in Tetrahydrofuran führt, wie in der Einleitung bereits erwähnt, nur zum Imidazolidon **14**; das Dehydroimidazolone **15** konnte nicht synthetisiert werden^{27,28}. Nach Oda und Baba entsteht bei der Chlorierung



von Parabansäure (48) mit Phosphorylchlorid und Phosphorpentachlorid das der Verbindung 15 analoge 4,5-Dichlor-2-oxo-2H-imidazol (49)⁴⁵. Mit primären Aminen wird ein Chloratom zu 50 ausgetauscht⁴⁵. Bei der Reaktion des Diiminoethanderivates 51⁴⁶



mit Chlorameisensäureethylester (52) in Pyridin erhielten Todd und Whittaker in einer Ausbeute von nur vier Prozent das zweifach phenylierte Parabansäurediimid 53, dessen Tautomeres 53b einem Dehydroimidazolon entspricht⁴⁷. Parabansäurediimid selbst ist

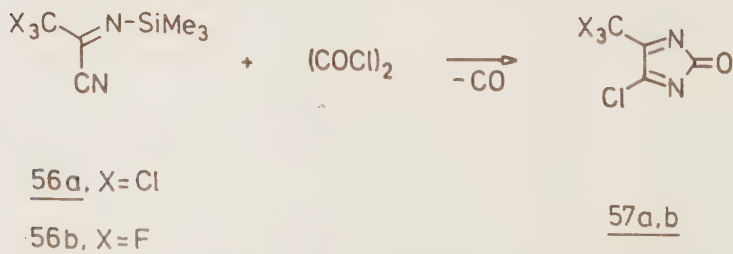


schon seit 1906 bekannt⁴⁸. Tuchtenhagen und Ruehlmann stellten durch Umsetzung des Diiminoethanderivates 54⁴⁹ mit Phosgen oder

Oxalylchlorid das stabile orangefarbene Imidazolon **55** her^{49,50}. Aus **55** können am Phenylrest halogensubstituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse gewonnen werden⁵⁰; **55** wurde auch auf Halbleitereigenschaften⁵¹ und pharmazeutische Wirkungen⁵² untersucht.

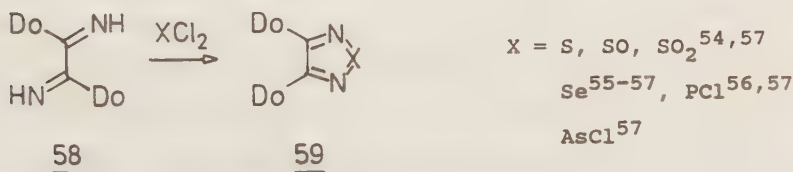


Durch 24-stündiges Erhitzen von **56a,b** mit Oxalylchlorid in Toluol entstehen unter Abspaltung von Kohlenmonoxid 4-Chlor-2-oxo-5-trihalomethyl-2H-imidazole (**57a,b**)⁵³. Die Ausbeuten betragen in beiden Fällen etwa 30%. Außer Schmelzpunkten, Elementaranalysen und IR-Daten werden keinerlei Angaben über die Verbindungen gemacht.



Dehydroimidazolthione sind mit Ausnahme von **45b** bisher nicht bekannt.

Vergleicht man dazu die in jüngerer Zeit gelungenen Synthesen der Heterocyclen **59**⁵⁴⁻⁵⁷, so kann man erwarten, daß bei der Umsetzung donorsubstituierter Diiminoethane **58** mit C₁-Bausteinen wie Phosgen oder Thiophosgen die gewünschten 2H-Imidazol(thi)one **41** (R¹, R² = Do) entstehen.

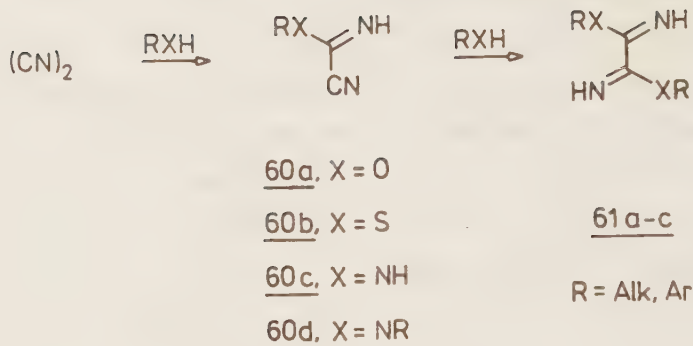


1.2. Donorsubstituierte Diiminoethane

1.2.1. Literaturübersicht

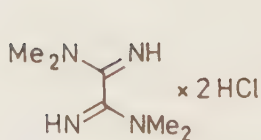
1,2-donorsubstituierte Diiminoethane **58** sind seit langer Zeit bekannt.

Dicyan⁵⁸ reagiert mit Alkoholen oder Mercaptanen zu den einfachen oder doppelten Additionsprodukten **60** oder **61**^{59,60}. Durch geeignete Reaktionsbedingungen läßt sich das Produktverhältnis in den meisten Fällen gut steuern, so daß man nur die gewünschten Verbindungen und keine Gemische erhält.

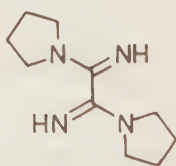


Primäre Amine ergeben nur die Dialkyloxamidine **60c**⁶¹.

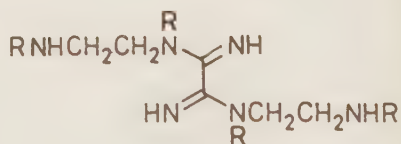
Außer Dimethylamin und Pyrrolidin, die sich auch zweimal an Dicyan anlagern und die Oxamidinderivate **62**^{61g} und **63**⁶² bilden können, reagieren sekundäre Amine nur zu den N,N-Dialkylcyanoformamidinen **60d**⁶³. Sterische Effekte (wie von den Autoren angegeben) können hierfür nicht der Grund sein, da Diiminoethanderivate wie **64** mit sterisch höchst anspruchsvollen Resten ebenfalls synthetisierbar sind⁶⁴.



62



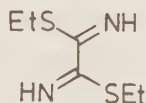
63



64, R = nBu

1.2.2. Verbesserte Synthese von 65

Als günstige Ausgangssubstanz für die Synthese donorsubstituierter Imidazol(thi)one bietet sich Dithiooxaldiimidsäurediäthylester (65) an. Ethylmercaptan ist im Gegensatz zum gasförmigen Methylmercaptan gut zu handhaben und Mercaptidionen sind bei nucleophilen Substitutionen bessere Abgangsgruppen als Alkoholationen. Leider beträgt die Literatúrausbeute bei der Synthese von 65 nur 28%^{60a}. Ganz allgemein gelingt die Umsetzung von Dicyan mit Mercaptanen nur unter streng kontrollierten Reaktionsbedingungen und Hinzufügen eines Katalysators (meist aliphatischen Aminen), andernfalls nehmen teerige Produkte überhand.



65

Durch Kühlen des Reaktionsgemisches auf -10°C , sorgfältige Kontrolle der Reaktionstemperatur und Verwendung erheblich geringerer Mengen an Dicyan als in der Literatur angegeben läßt sich die Rohausbeute auf über 95% erhöhen. Somit entfällt auch die lästige Vernichtung überschüssigen Mercaptans, teerige Nebenprodukte entstehen nicht.

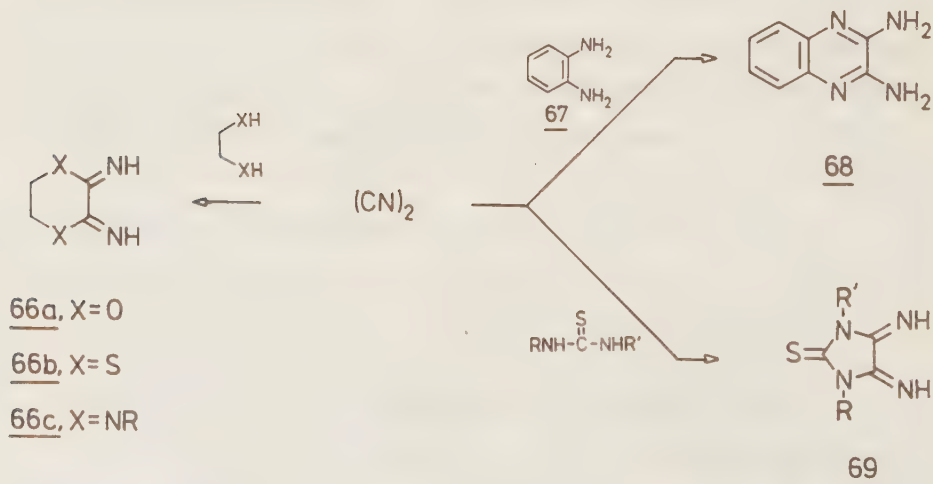
Ungeklärt allerdings ist die bei manchen Ansätzen auftretende Grünfärbung des sonst gelben Reaktionsgemisches. In diesen Fällen können keine Produkte mehr isoliert werden.

1.2.3. Versuche zur Herstellung cyclischer Diiminoethane

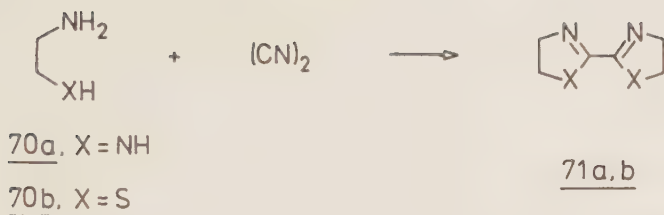
1.2.3.1. Literaturübersicht

1,2-Diiminoethane liegen, wie ihre Dipolmomente beweisen, in der transoiden Konfiguration vor²².

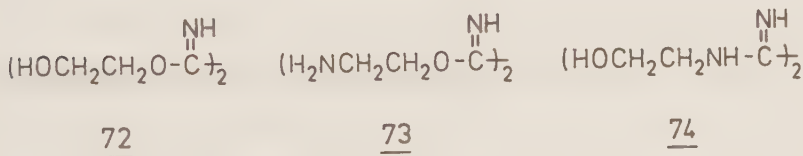
Durch Umsetzung von Dicyan mit bifunktionellen Nucleophilen sollten cyclische Diiminoethane **66** hergestellt werden können, bei denen die Iminogruppen cisoid angeordnet sind. Modellreaktionen dafür sind die Synthese von 1,2-Diamino-chinoxalin (**68**)⁶⁵ und des Thioharnstoffderivates **69**⁶⁶ auf diesem Weg.



Im Gegensatz zu o-Phenylendiamin (**67**) reagieren Ethylen-diamin (**70a**) bzw. Mercaptoamine **70b** zum Blimidazolin **71a**⁶⁴ bzw. Bithiazolinen **71b**⁶⁷. 2-Amino-thiophenol ergibt ein analoges Produkt⁶⁸.



Mit Glykolen und Aminoalkoholen findet kein Ringschluß statt; es entstehen Oxaldiimidsäureester wie 72⁶⁹ oder 73⁷⁰ bzw. disubstituierte Oxalamidine 74⁷⁰.

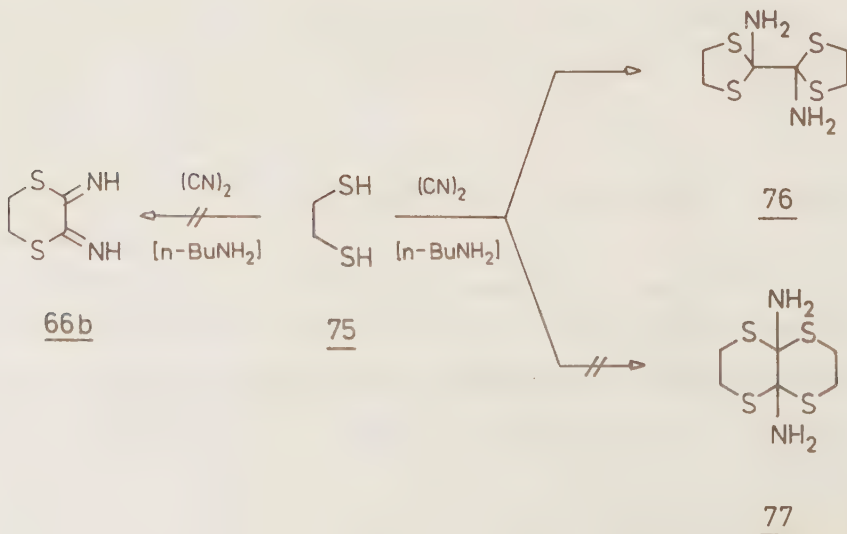


Umsetzungen mit Dithioglykolen oder mit Mercaptoalkoholen sind in der Literatur nicht beschrieben.

1.2.3.2. Reaktion von Dicyan mit Dithioglykol

Leitet man gasförmiges Dicyan in auf -20°C gekühltes 1,2-Dimercaptoethan (75), dem man vorher ein paar Tropfen n-Butylamin als Katalysator zugesetzt hat, färbt sich die Reaktionsmischung schon nach wenigen Minuten hellgelb. Nach einiger Zeit erstarrt

das Gemisch dann zu einem hellgelben Kristallkuchen, aus dem sich farblose Nadeln isolieren lassen. Bei dem Produkt handelt es sich allerdings nicht um das gewünschte 2,3-Diiminodithian **66b**. Wie das Auftreten von Aminoprotonensignalen im ^1H -NMR und die Elementaranalyse zeigen, ist ein doppeltes Additionsprodukt entstanden. Das Massenspektrum der Verbindung (siehe Tabelle 1) beweist, daß sich von den beiden denkbaren Konstitutionsisomeren **76** und **77** nur **76** bildet: Eines der Hauptfragmente mit einer relativen Peakintensität von 68% besitzt die Masse 120, was der halben Massenzahl von **76** bzw. **77** (Masse 240) entspricht. Hierbei handelt es sich um ein aus dem Radikalkation von **76** neben einem Dithiazoliumradikal entstandene Dithiazoliumkation (Spaltung der C2-C2'-Bindung) und nicht um das doppelgeladene Molekül-Ion von **77**, da der Isotopenpeak des Peaks bei 120 bei ganzer Massenzahl erscheint und nicht, wie es bei doppelgeladenen ersten Isotopomeren einer Verbindung mit geradzahligem Molekulargewicht der Fall sein müßte, bei halber Masse registriert wird⁷¹.



Wendet man das Verdünnungsprinzip an und leitet Dicyan in eine Lösung von 75 in Essigester, kommt es zu keiner sichtbaren Reaktion. In diesem Fall läßt sich weder 66b noch 76 (bzw. 77) isolieren.

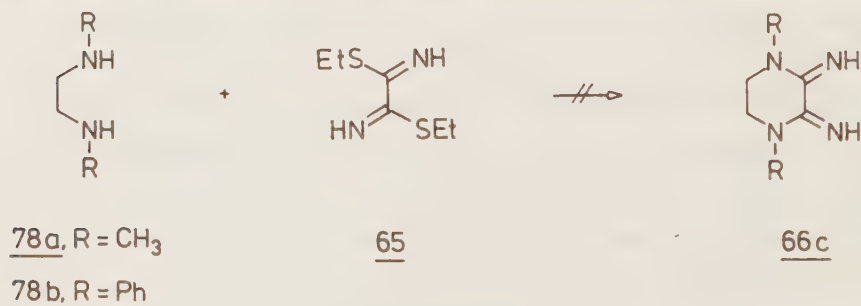
Tabelle 1: Spektroskopische Daten von 76

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm]
2.90 (s, 4H, NH_2) 3.48 (s, 8H, CH_2)	3355 s (N-H) 3281 s (N-H) 2912 s (C-H) 1616 m breit 1415 m 825 s breit	242 (qual.)
MS (70 eV, 80°C) m/e (%)	240 (1, M^+), 223 (13, $\text{M} - \text{NH}_3$), 180 (1, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$), 120 (68, $\text{M}/2$), 60 (100, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$), 34 (19, H_2S^+), 27 (44, HCN^+)	

1.2.3.3. Reaktion von Diaminoethanderivaten mit 65

Ein anderer Weg zu cyclischen Diiminoethanen 66 wäre die Substitution der Mercaptogruppen in 65 durch N,N'-disubstituierte Diaminoethane 78.

Setzt man 78a oder 78b in absoluten Lösungsmitteln unter Stickstoff mit 65 um, verfärbt sich die zuvor farblose Reaktionslösung, Ethylmercaptan wird frei und man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein Substanzgemisch in Form eines



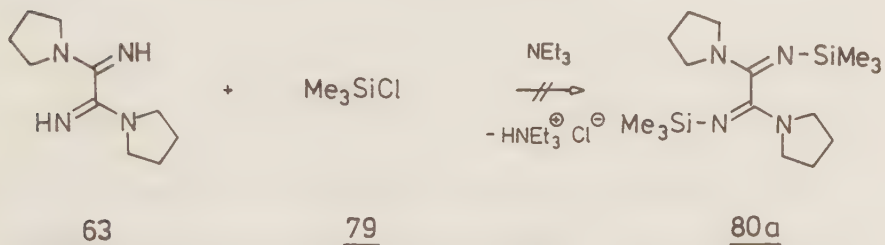
dunkelrotbraunen Öls. Leider konnte weder 66c noch eine andere Verbindung isoliert werden, da sich dieses Gemisch beim Aufarbeiten zersetzte.

1.2.4. Silylierte Diiminoethane

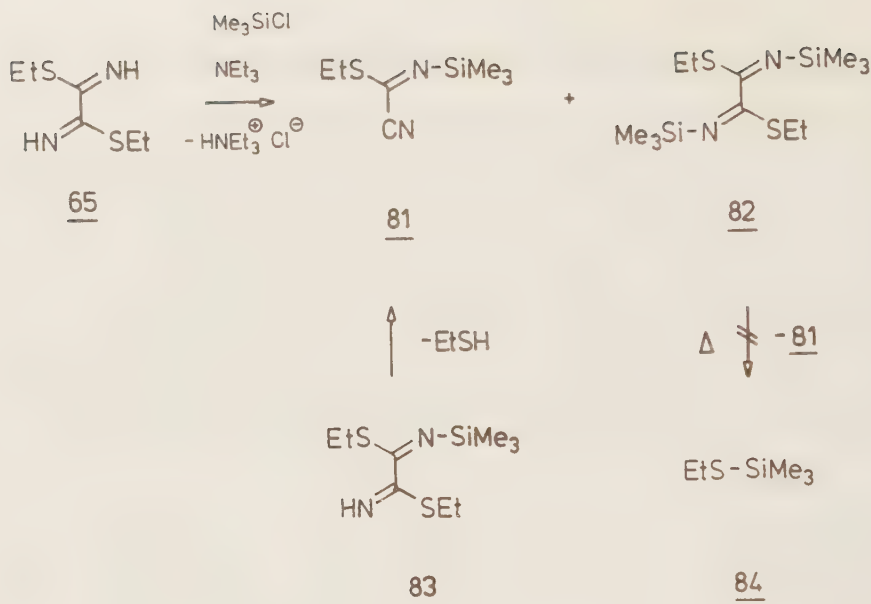
Nach dem Vorbild von Tuchtenhagen und Ruehlmann (siehe Kapitel 1.1.) erscheint es als günstig, von N,N'-disilylierten Diiminoethanen (vgl. 54) auszugehen; als Nebenprodukt der Reaktion mit Phosgen würde nur Trimethylchlorsilan (79) anfallen

und nicht Chlorwasserstoff, der zu störenden Nebenreaktionen führen könnte (vgl. die Bildung des Imidazolidons 14).

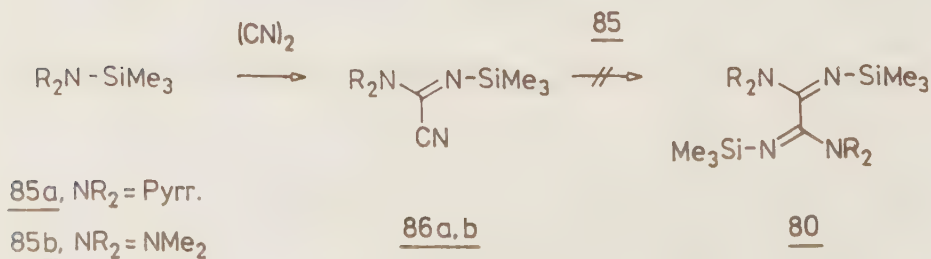
Die Silylierung des leicht zugänglichen Oxamidderivates 63⁶² gelingt allerdings nicht. Legt man 63 in Toluol vor, fügt Triethylamin zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffes zu und tropft bei Raumtemperatur 79 zu, fällt zwar Triethylammoniumchlorid aus, das gewünschte Produkt 80a läßt sich jedoch nicht isolieren. Auch ein großer Überschuß an Silylierungsmittel oder längeres Rühren der Reaktionslösung führt nicht zum Erfolg.



Führt man die gleiche Reaktion mit 65 bei Raumtemperatur aus, so erhält man nach mehreren Tagen ein gelbes Öl, das durch Destillation in die Verbindungen 81 und 82 (etwa im Verhältnis 1:2) aufgetrennt werden kann (spektroskopische Daten siehe Tabelle 2). Kürzere Reaktionszeiten oder Senken der Temperatur ergeben überwiegend 81. Wie der Geruch nach Mercaptan anzeigt, entsteht 81 schon während der Reaktion aus dem monosilylierten Produkt 83; bei der Destillation im Hochvakuum wird das Mercaptan vollständig abgespalten, 83 wird nicht gefunden. Ebenso wenig das Thiosiloxan 84⁷², das bei Zersetzung von 81 - 83 auftreten müßte.



Ein anderer Weg zu doppelt silylierten Oxamidinderivaten 80 wäre die bisher noch nicht bekannte Umsetzung der leicht zugänglichen Silylamine (85)⁷³ mit Dicyan. Leitet man gasförmiges Diyan in eine Lösung von 85 in Essigester oder auch direkt in 85, färbt sich das Reaktionsgemisch nach einiger Zeit dunkelrot. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum und Entfernen des über-



schüssigen **85** erhält man nach Destillation in guten Ausbeuten silylierte Cyanoformamidinderivate **86** als gelbliche Öle (spektroskopische Daten siehe Tabelle 2); **80** entsteht nicht. Es gelingt auch nicht, **86** durch weitere Umsetzung mit **85** in **80** umzuwandeln. Selbst bei hohen Temperaturen und Arbeiten bei erhöhtem Druck im Autoklaven kann man nur Edukte zurückgewinnen.

Auch der Versuch, das bei der Silylierung von **65** als Nebenprodukt angefallene **81** mit **85** umzusetzen, um auf diese Weise Diiminoethanderivate mit zwei verschiedenen Donorresten zu erhalten, führte nicht zum Erfolg. Erhitzt man die beiden Flüssigkeiten ohne Lösungsmittel 24 Stunden lang auf 140°C und destilliert die entstandene schwarzrote Lösung im Hochvakuum, so erhält man **86a** neben 28% Edukten in 59% Ausbeute. Das ¹H-NMR-Spektrum des Kühlfalleninhalts zeigt, daß auch **84**⁷² in großer Menge entstanden ist. Vermutlich zersetzt sich bei den hohen Temperaturen **81** langsam zu **84** und Dicyan, das dann von **85a** zum Cyanoformamidin **86a** abgefangen wird. Ein solcher Substituentenaustausch wurde bei der Reaktion von **85a** mit **86b** oder von **85b** mit **86a** nicht beobachtet.

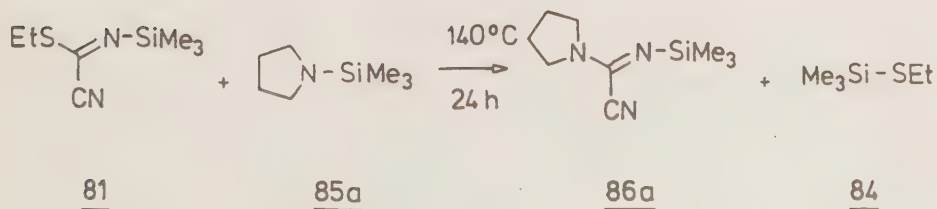


Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 81, 82, 86a und 86b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (Film) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
81	0.25 (s, 9H, SiCH_3) 1.19 (t, 3H, SCH_2CH_3) 2.93 (q, 2H, SCH_2CH_3)	2960 s (C-H) 2204 w ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1633 s (C=N) 1250 s 983 s 850 s	258 (3.690)
82	0.22 (s, 18H, SiCH_3) 1.21 (t, 6H, SCH_2CH_3) 2.85 (q, 4H, SCH_2CH_3)	2960 m (C-H) 1650 s (C=N) 1250 s 840 s	259 (4.027)
86a	0.22 (s, 9H, SiCH_3) 1.92 (mc, 4H, NCH_2CH_2) 3.52 (mc, 4H, NCH_2CH_2)	2950 s (C-H) 2886 m (C-H) 2203 w ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1635 s (C=N) 1400 s 1240 s 850 s	261 (3.793)
86b	0.22 (s, 9H, SiCH_3) 3.05 (s, 6H, NCH_3)	2950 s (C-H) 2200 w ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1635 s (C=N) 1400 s 1250 s 850 s	261 (3.892)

Fortsetzung von Tabelle 2:

Verb.	MS (70 eV): m/e (%)
81	186 (2, M^+), 171 (2, $M - CH_3$), 160 (1, $M - CN$), 158 (2, $M - C_2H_4$), 134 (10, $M - (CN)_2$), 125 (22, $M - C_2H_5S$), 73 (100, $SiMe_3^+$), 27 (7, HCN^+)
82	320 (1, M^+), 305 (1, $M - CH_3$), 186 (1, $M - C_2H_5S$), 160 (70, $M/2$), 73 (100, $SiMe_3^+$), 27 (7, HCN^+)
86a	195 (5, M^+), 180 (13, $M - CH_3$), 73 (22, $SiMe_3^+$), 27 (10, HCN^+)
86b	169 (30, M^+), 154 (100, $M - CH_3$), 73 (16, $SiMe_3^+$), 27 (5, HCN^+)

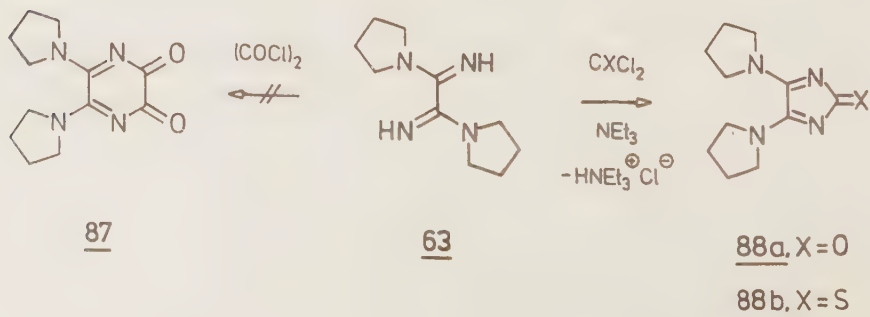
1.3. Synthese der Dehydroimidazol(thi)one

1.3.1. Umsetzung von Diiminoethanderivaten mit C₁-Bausteinen

1.3.1.1. Reaktionen mit Phosgen und Thiophosgen

Als ideales Lösungsmittel für die folgenden Reaktionen hat sich Toluol erwiesen. Die Temperaturen müssen niedrig gehalten werden (-10° bis 0°C), da sonst teerige Produkte überhand nehmen.

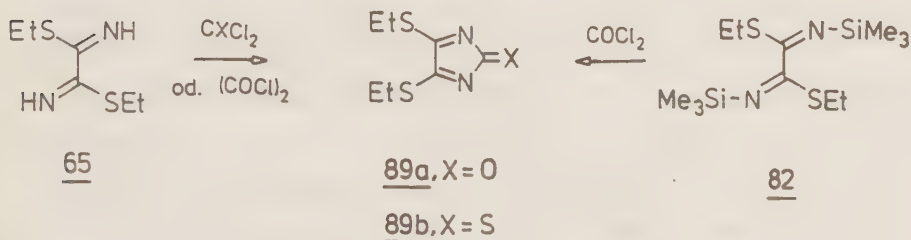
Legt man das Oxamidinderivat **63** in Toluol vor, gibt Triethylamin zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffes dazu und läßt langsam eine Lösung von Phosgen in Toluol zutropfen, fällt Triethylammoniumchlorid aus und die Lösung färbt sich allmählich rotbraun. Nach Abfristen des in Toluol kaum löslichen Salzes und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl, das langsam erstarrt. Umkristallisation aus Essigester führt zum Dehydroimidazolon **88a** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 3). Das in hellbraunen Quadern kristallisierende Produkt ist hygroskopisch und seine Isolierung und Reinigung bereitet (wie auch bei den anderen Vertretern dieser Verbindungsklasse) Schwierigkeiten.



Analog konnte **88b** in Form hellroter Prismen synthetisiert werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 3). Dehydroimidazolthione sind noch hydrolyseempfindlicher als Dehydroimidazolone; deutliche Ausbeuteverluste sind die Folge.

Der Versuch, auf gleiche Weise das Pyrazinderivat **87** zu erhalten, schlug fehl. **63** reagiert zwar heftig mit Oxalylchlorid, aber unter Abspaltung von Kohlenmonoxid entsteht wiederum **88a**.

Auch der Oxaldiimidssäurethioester **65** läßt sich mit Phosgen oder Oxalylchlorid umsetzen. Man erhält **89a** in Form gelber Nadelchen (spektroskopische Daten siehe Tab. 3).



Bei der Reaktion von **65** mit Thiophosgen färbt sich die Lösung tiefrot, eine Abtrennung des Produkts **89b** vom ebenfalls entstandenem Triethylammoniumchlorid gelang nicht. **89b** ist in Toluol schwerlöslich, wäßriges Aufarbeiten ist wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung nicht möglich. Das nach Abtrennen des Salzes und Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene ölige Rohprodukt ist nicht zu reinigen. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der festen Reaktionsprodukte zeigt neben den Signalen für Triethylammoniumchlorid Signale einer Ethylmercaptogruppe,

die (wie bei **89a**) im Vergleich zu den Signalen des Eduktes **65** deutlich zu tieferem Feld verschoben sind und der Verbindung **89b** zugeordnet werden können (Tabelle 3; siehe auch Kapitel 1.4.3., Tabelle 7).

Die Reaktion von **82** mit Phosgen ergibt zwar, wie erwartet (vgl. Kap. 1.2.4.), **89a** in höheren Ausbeuten, doch liegt die Gesamtausbeute über zwei Stufen deutlich niedriger als die direkte Umsetzung von **65** mit Phosgen, so daß sich der Umweg über die Silylierung in diesem Fall nicht lohnt.

Der naheliegende Versuch, aus **82** und Thiophosgen die Verbindung **89b** doch rein zu erhalten, führte zu einem Tetraazafulvalen und ist im Kapitel 2.1. beschrieben; **89b** entsteht nicht.

Ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Synthese von **89b** treten bei der Umsetzung von Oxaldiimidsäurediethylester (**90**)^{59c} mit Phosgen auf. Man erhält das Imidazolone **91** in sehr geringer Ausbeute in Form eines sehr hydrolyseempfindlichen gelben Öls. Wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, ist **91** entstanden (Tabelle 3, 7). Reinigungsversuche führten zu keinem Erfolg.

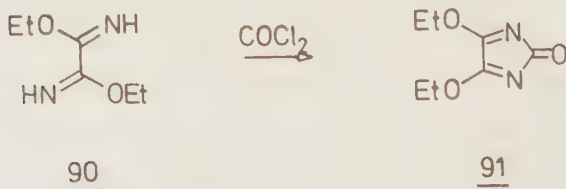


Tabelle 3: Spektroskopische Daten von **88**, **89** und **91**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
88a	1.90 (mc, 8H, NCH_2CH_2) 3.57 (mc, 8H, NCH_2CH_2)	2986 m 2955 w 2888 w 1636 s (C=O) 1561 s (C=N) 1453 s	240 (4.081)
88b	2.00 (mc, 8H, NCH_2CH_2) 3.63 (mc, 8H, NCH_2CH_2)	2981 m 2954 w 2880 w 1594 s (C=N) 1472 s 1090 m (C=S)	316 (3.850)
89a	1.43 (t, 6H, SCH_2CH_3) 3.25 (q, 4H, SCH_2CH_3)	2965 m 2930 m 2865 m 1772 s (C=O) 1535 w (C=N) 1505 s 1154 s 1105 s	232 (3.364) 302 (4.063) 368 (3.427)
89b	1.38 (t, 6H, SCH_2CH_3) 3.15 (q, 4H, SCH_2CH_3)		

Fortsetzung von Tabelle 3:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]
91	1.49 (t, 6H, OCH_2CH_3) 4.61 (q, 4H, OCH_2CH_3)
MS (70 eV): m/e (%)	
88a	220 (1, M^+), 194 (5, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_2$), 168 (5, $\text{M} - 2\text{C}_2\text{H}_2$), 70 (49, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$), 43 (57, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$), 27 (100, HCN^+)
88b	236 (4, M^+), 203 (23, $\text{M} - \text{HS}$), 184 (8, $\text{M} - 2 \text{C}_2\text{H}_2$), 166 (2, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}$), 70 (82, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$), 43 (100, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$), 27 (41, HCN^+)

1.3.1.2. Reaktionen mit Phosgeniminiumsalzen

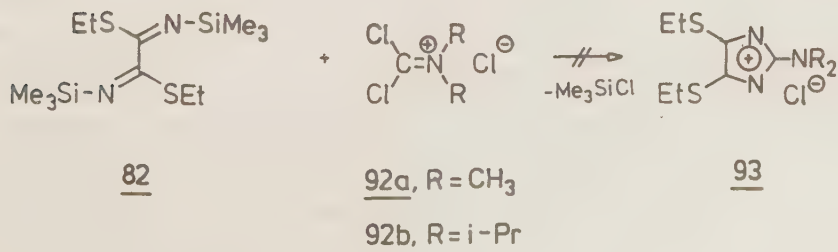
Donorsubstituierte Imidazoliumsalze wurden erstmals von Gompper und Bichlmayer hergestellt³⁶. Ein Weg zu neuen, verschiedenartig substituierten Vertretern dieser Verbindungsklasse wäre die Umsetzung donorsubstituierter Diiminoethane mit Phosgen-

iminiumsalsen⁷⁴.

Es wäre wenig sinnvoll, nicht silylierte Diiminoethane wie 63 oder 65 einzusetzen. Abfangen des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes mit Triethylamin hätte ein Produktgemisch zweier Salze zur Folge, aus dem sich 93 wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit kaum abtrennen ließe. Bei der Umsetzung von 82 mit 92 wäre das einzige feste Reaktionsprodukt das gewünschte Imidazoliumsalz 93.

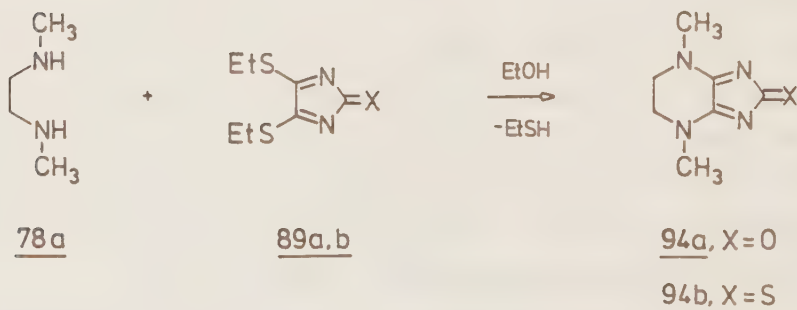
Legt man 82 in Methylenchlorid vor und tropft bei -30°C das Phosgeniminiumsalz 92a oder 92b zu, färbt sich die Lösung sofort über gelb und orange tiefdunkelrot. Bei 92a tritt gelegentlich Grün- oder Blaufärbung auf. Erwärmt man das Gemisch auf Raumtemperatur und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, kann man nur ein dunkelbraunes Öl isolieren, das an Luft schnell schwarz wird. Mit Wasser reagierte das Rohprodukt zu einem dunkelblauen Öl, das sich beim chromatographischen Aufarbeiten zersetzte.

Ähnliche Beobachtungen machte Bichlmayer bei der Reduktion von 44 mit Natriumborhydrid⁷⁵. Seine Vermutung, daß es sich bei dem dunkelblauen Öl um das Imidazolon 45a handeln könnte, bestätigte sich nicht. Wie Junius zeigen konnte, ist das Imidazolon 45a rot⁴³.



1.3.2. Umsetzung von 89 zu Imidazo[4,5-b]pyrazinen 94

Die Mercaptogruppen von 89a lassen sich mit Hilfe von N,N'-Dimethylethylendiamin (78a) substituieren. Das Reaktionsgemisch färbt sich tiefrot, Ethylmercaptan wird frei und nach einiger Zeit fällt das Imidazopyrazin 94a als gelbes Pulver aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 4). 94a ist wie 88a und 89a ein Vertreter der "elektronenreichen" Imidazolone vom Typ 41.



In gleicher Weise entsteht 94b aus 89b (spektroskopische Daten siehe Tabelle 4). Da 89b nicht rein und nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte (siehe Kap. 1.3.1.2.), wurde das Rohprodukt der Reaktion von 65 mit Thiophosgen eingesetzt. Das nun entstandene Reaktionsprodukt ist zwar stark verunreinigt, dennoch gelingt die Isolation einiger gelblicher Kristalle, von denen zumindest ein IR-Spektrum und ein sauberes ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Die chemischen Verschiebungen der Signale im ^1H -NMR liegen im selben Bereich wie die der Verbindung 94a, was die Entstehung von 94b beweist und zugleich eine

Bestätigung für das Vorhandensein von **89b** ist.

Die einzige bisher bekannte, von einem Imidazolderivat ausgehende, Synthese eines Imidazopyrazins ist die von Tuchtenhagen und Ruehlmann 1968 beschriebene Umsetzung von Ethylendiamin (**70a**) mit **55**, die zum Octahydroimidazo[4,5-b]pyrazin **95** führt⁴⁹.

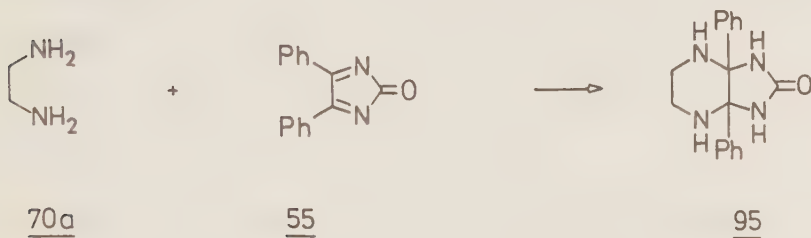


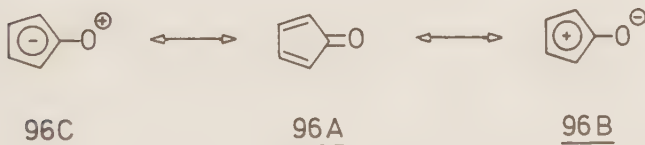
Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 94a und 94b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (log ϵ)
94a	3.17 (s, 6H, CH_3) 3.63 (s, 4H, CH_2) ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 3.07 (s, 6H, CH_3) 3.50 (s, 4H, CH_2) (CD_3CN)	2920 w (C-H) 2870 w (C-H) 1635 vs (C=O) 1580 s (C=N) 1465 w 1070 w	262 S (4.285) 270 (4.320) 278 S (4.114) 338 (3.159)
94b	3.19 (s, 6H, CH_3) 3.50 (s, 4H, CH_2) (CDCl_3)	1590 s (C=N) 1430 w 1310 m 1130 m (C=S) 1040 m	
	MS (70 eV, 220°C): m/e (%)		
94a	166 (100, M^+), 151 (5, $\text{M} - \text{CH}_3$), 138 (12, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$), 57 (17, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$), 42 (43, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$), 27 (6, HCN^+)		

1.4. Diskussion der spektroskopischen Daten der Dehydroimidazol(thi)one 88, 89, 91 und 94

1.4.1. IR-Spektren; Vergleich mit Cyclopentadienonen

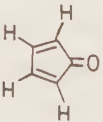
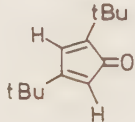
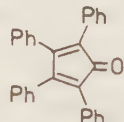
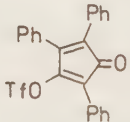
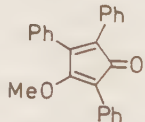
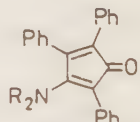
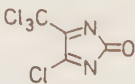
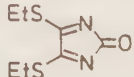
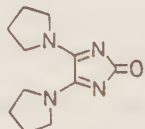
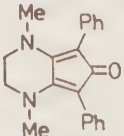
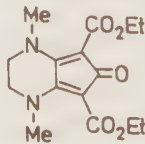
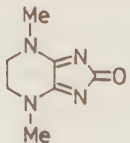
Von großem theoretischem Interesse ist die Frage, ob im Cyclopentadienon (96) die Grenzstrukturen 96B oder 96C von Bedeutung sind. Die Lage der Carbonylbanden (1727 cm^{-1} und 1724 cm^{-1}) zeigt, daß keine der Grenzstrukturen von Gewicht ist. Alles



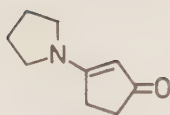
deutet auf eine normale α,β -ungesättigte Carbonylverbindung hin⁷⁶. Für 97 und Tetracyclon (98) (siehe Tabelle 5) gilt Gleiches.

Die aminosubstituierten Cyclopentadienone 101, 102 und 103 weisen eine deutliche Verschiebung der Carbonylfrequenz zu kleineren Wellenzahlen hin auf (siehe Tabelle 5). Bei den aminosubstituierten Dehydroimidazolonen 88a und 94a ist die Verschiebung noch größer. Der Einfluß eines Donors wird in der Reihe 99, 100 und 101 besonders deutlich (vgl. Tabelle 5). Mit steigender Donorstärke ($\text{TfO} < \text{MeO} < \text{R}_2\text{N}$) wird die Carbonylfrequenz zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Analoges gilt für die Dehydroimidazolone 57a, 89a und 88a.

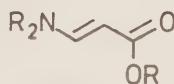
Tabelle 5: Carbonylfrequenzen verschiedener (Diaza)cyclopentadienone ($\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}])

 96⁷⁶ 1727, 1724	 97⁷⁷ 1705	 98⁷⁸ 1705
 99⁷⁹ 1724	 100⁸⁰ 1690	 101⁸¹ 1670
 57a⁵³ 1780	 89a 1772	 88a 1636
 102⁴⁰ 1667	 103⁴⁰ 1691, 1661	 94a 1635

Der starke Einfluß der Stickstoffatome im Imidazolring wird in der Reihe **102**, **103** und **94a** sichtbar (siehe Tabelle 5). **103** zeigt zwei Absorptionen im Carbonylbereich (1691 cm^{-1} und 1661 cm^{-1}). Nimmt man die Lagen der CO-Banden in **104** und **105**⁸² zum Vergleich, so dürfte die Bande bei 1691 cm^{-1} der Ester-CO-Gruppe,



104

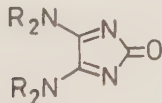


105

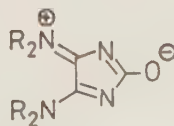
$$\nu_{\text{C=O}} = 1646\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1683 - 1693\text{ cm}^{-1}$$

die bei 1661 cm^{-1} der Keton-CO-Gruppe zuzuordnen sein⁴⁰. Die große Bereitschaft von Aminogruppen zur Stabilisierung positiver Ladungen zeigt sich auch im Vergleich von **101** mit **88a** bzw. **94a** (siehe Tabelle 5). Die Grenzstruktur **106B** gewinnt merklich an Gewicht.

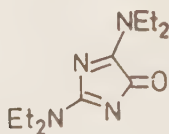


106 A



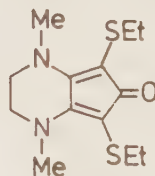
106 B

Nicht nur die Art, sondern auch die Anordnung der Substituenten ist von Bedeutung. So ist die Carbonylfrequenz im unsymmetrisch substituierten Dehydroimidazol **45a**⁴³ gegenüber der im symmetrischen Analogon **88a** (1636 cm^{-1}) deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben.



45a

$$\nu_{\text{C=O}} = 1703\text{ cm}^{-1}$$



107

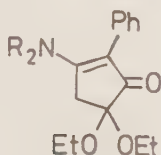
$$\nu_{\text{C=O}} = 1585\text{ cm}^{-1}$$

Am besten wird die dipolare Grenzstruktur **96B** der Cyclopentadienone natürlich von vier Donorsubstituenten stabilisiert, wie die Lage der Carbonylfrequenz bei dem von Glöckner hergestellten Cyclopentapyrazin **107** beweist^{33,40}.

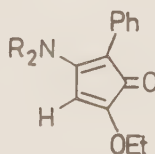
1.4.2. Elektronenspektren; Vergleich mit Cyclopentadienonen

Cyclopentadienone weisen im Elektronenspektrum normalerweise zwei Absorptionsmaxima auf, ein Maximum bei kleinerer Wellenlänge mit größerem Extinktionskoeffizient und eines bei größerer Wellenlänge mit kleinerem Extinktionskoeffizient⁷⁶⁻⁷⁸. Gleiches gilt offensichtlich für Aza- und Diazacyclopentadienone (siehe Tabelle 6). Wie schon Becker und Mitarbeiter⁸³ bei der Untersuchung verschieden substituierter Tetracyclone **98** heraus-

fanden, beeinflusst die Variation der Substituenten an C-3,4 nur das Maximum bei kleinerer Wellenlänge, die Änderung der Substituenten an C-2,5 nur das längstwellige Absorptionsmaximum (siehe Tabelle 6). Bei allen aufgeführten Verbindungen entspricht das längstwellige Maximum dem des Tetracyclons (98), das kürzerwellige dem eines cyclischen Enaminoketons. Ein gutes Beispiel hierfür sind die von Glöckner hergestellten Verbindungen 110 und 111 ($\text{NR}_2 = \text{Piperidino}$)⁴⁰.



110



111

λ_{max} (log ϵ): 296 (4.12)

λ_{max} (log ϵ): 289 (4.32)

522 (3.19)

Die längstwelligen Banden werden in der Reihe 102 ($\lambda_{\text{max}} = 515$ nm), 108 ($\lambda_{\text{max}} = 466$ nm) und 94a ($\lambda_{\text{max}} = 338$ nm) hypsochrom verschoben (siehe Tabelle 6). Betrachtet man die Grenzorbitale von Cyclopentadienon (siehe Abbildung 1), so sind die Koeffizienten an den Zentren C-2,5 im HOMO groß, im LUMO dagegen kleiner. Akzeptorreste an C-2,5 sollten daher das HOMO energetisch stärker absenken als Donorreste das LUMO anheben. Daraus resultiert, daß ΔE in der Reihe 102 < 108 < 103 < 94a größer wird und somit das längstwellige Absorptionsmaximum zu kleineren Wellenlängen verschoben wird.

Tabelle 6: UV/VIS-Spektren verschiedener (Aza)cyclopentadienone
(λ_{max} [nm] (log ϵ))

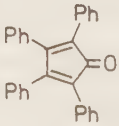
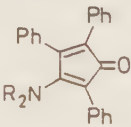
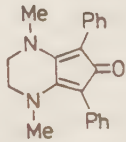
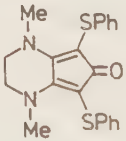
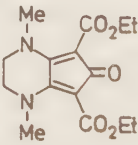
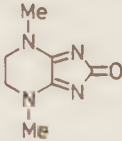
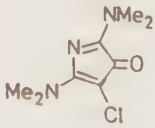
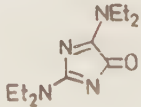
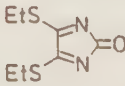
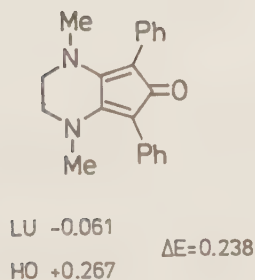
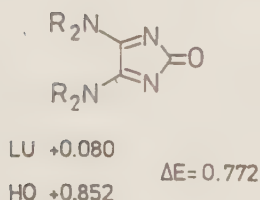
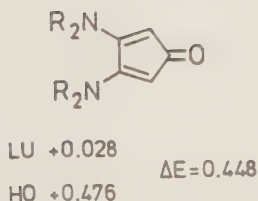
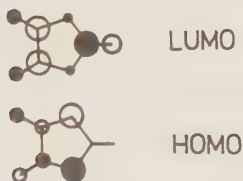
 98⁷⁸ 342(3.83) 512(3.12)	 101⁸⁰ 280(4.29) 525(3.17)	 102⁴⁰ 305(4.49) 515(2.52)
 108⁴⁰ 304(4.32) 478(2.49)	 103⁴⁰ 224(4.21) 254(4.25) 308(4.34) 466(2.62)	 94a 262(4.29) 270(4.32) 278(4.11) 338(3.16)
 109⁴³ 307(4.29) 484(3.10)	 45a⁴³ 289(4.36) 346(3.50)	 89a 232(3.36) 302(4.06) 368(3.43)

Abbildung 1: Grenzorbitale aminosubstituierter (Diaza)cyclopentadienone



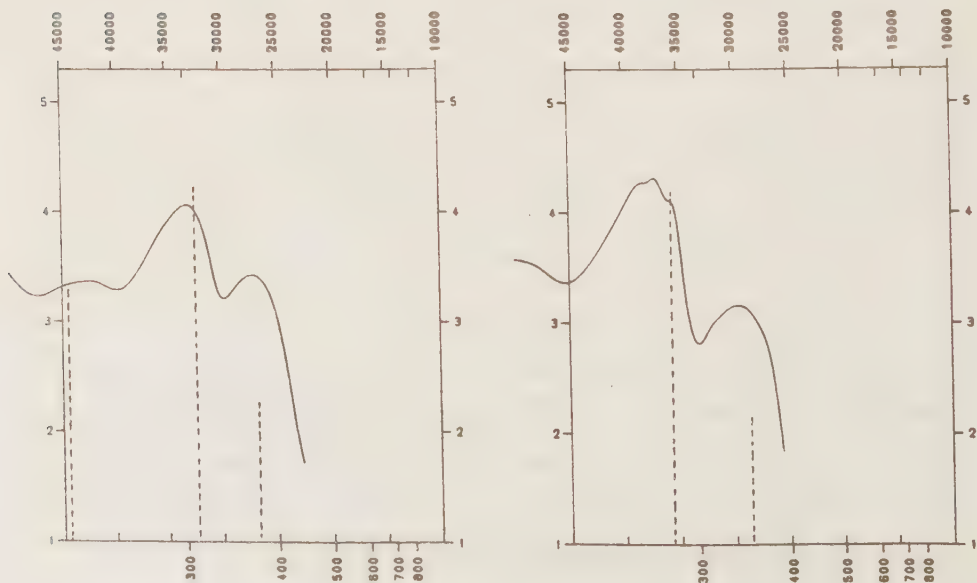
HMO-Rechnungen zeigen, daß der HOMO-LUMO-Abstand bei aminosubstituierten Dehydroimidazolonen etwa doppelt so groß ist wie bei aminosubstituierten Cyclopentadienonen (siehe Abbildung 1)⁸⁴. Dies erklärt die auffallend starke hypsochrome Verschiebung der längstwelligigen Absorptionsmaxima beim Übergang von Cyclopentadienonen zu ihren Diazaanaloga. Sie beträgt z.B. bei 102 und 94a

177 nm (siehe Tab. 6). Auch bei den von Junius hergestellten Verbindungen 109 und 45a ist dieser Effekt deutlich ausgeprägt (Verschiebung um 138 nm).

Die PPP-Rechnungen⁸⁴ von 94a und 89a liefern Ergebnisse, die sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen (siehe Abb. 2).

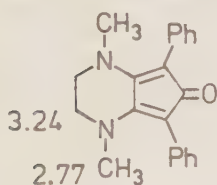
Nicht erklärt werden können die aus der Reihe fallenden Elektronenspektren von 88a und 88b (siehe Tab. 3).

Abbildung 2: Gemessene und berechnete Elektronenspektren von 89a und 94a

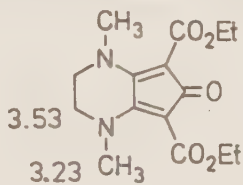


1.4.3. ^1H -NMR-Spektren

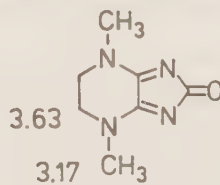
In Kapitel 1.4.1. wurde anhand der Lage von Carbonylfrequenzen schon gezeigt, daß der Anteil der dipolaren Grenzstruktur 106B in der Reihe 102<103<94a zunimmt; dies sollte sich auch in einer Tieffeldverschiebung der Aminomethyl- und Aminomethylenprotonensignale niederschlagen. Tatsächlich erscheinen die



102



103

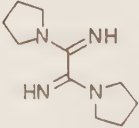
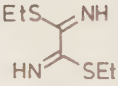
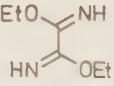
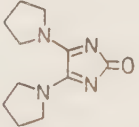
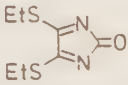
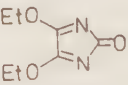
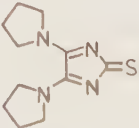
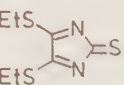
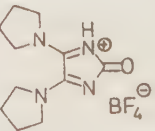


94a

Signale der Methylenprotonen von 103⁴⁰ und 94a, verglichen mit denen von 102⁴⁰, bei tieferem Feld. Die Lagen der Signale der Aminomethylprotonen lassen sich zwar nicht direkt miteinander vergleichen, da bei 102 und 103 zusätzlich noch Wechselwirkungen der Methylgruppe mit dem Phenylrest bzw. der Estergruppe eine Rolle spielen können, doch auch hier ist eine deutliche Tieffeldverschiebung zu beobachten. Auch die Signale des Dehydroimidazolthions 94b (siehe Tabelle 4) sind gegenüber den von 102 zu tieferem Feld verschoben.

Abgesehen vom Signal des Protons am Iminostickstoff unterscheiden sich die ^1H -NMR-Spektren der Diiminoethane auf den ersten Blick nur wenig von den Spektren der entsprechenden Dehydroimidazol(thi)one. Doch auch hier zeigt sich eine Tieffeldverschiebung der NMR-Signale der Substituenten (siehe Tabelle

Tabelle 7: Diiminoethane und Dehydroimidazol-2-(thi)one
(¹H-NMR-Vergleich)

	 63	 65	 90
δ [ppm]	1.99 / 3.53	1.34 / 2.87	1.37 / 4.24
$\Delta\delta$ [ppm]	1.54	1.53	2.87
	 88a	 89a	 91
δ [ppm]	1.90 / 3.57	1.43 / 3.25	1.49 / 4.61
$\Delta\delta$ [ppm]	1.67	1.82	3.12
	 88b	 89b	 112
δ [ppm]	2.00 / 3.63	1.38 / 3.15	2.03 / 3.70
$\Delta\delta$ [ppm]	1.63	1.77	1.67
$\Delta\Delta$ [ppm]	0.04	0.05	

7). Zusätzlich vergrößert sich der Abstand der Signalgruppen ($\Delta\delta$ -Wert) deutlich. Der Unterschied der $\Delta\delta$ -Werte der Dehydroimidazolone **88a** und **89a** verglichen mit den entsprechenden Thionen **88b** und **89b** ($\Delta\Delta$ -Wert) ist sehr gering (siehe Tabelle 7). Dies ist auch bei dem von Junius hergestellten Dehydroimidazol(thi)on **45** ($\Delta\Delta = 0,02$) zu beobachten⁴³.

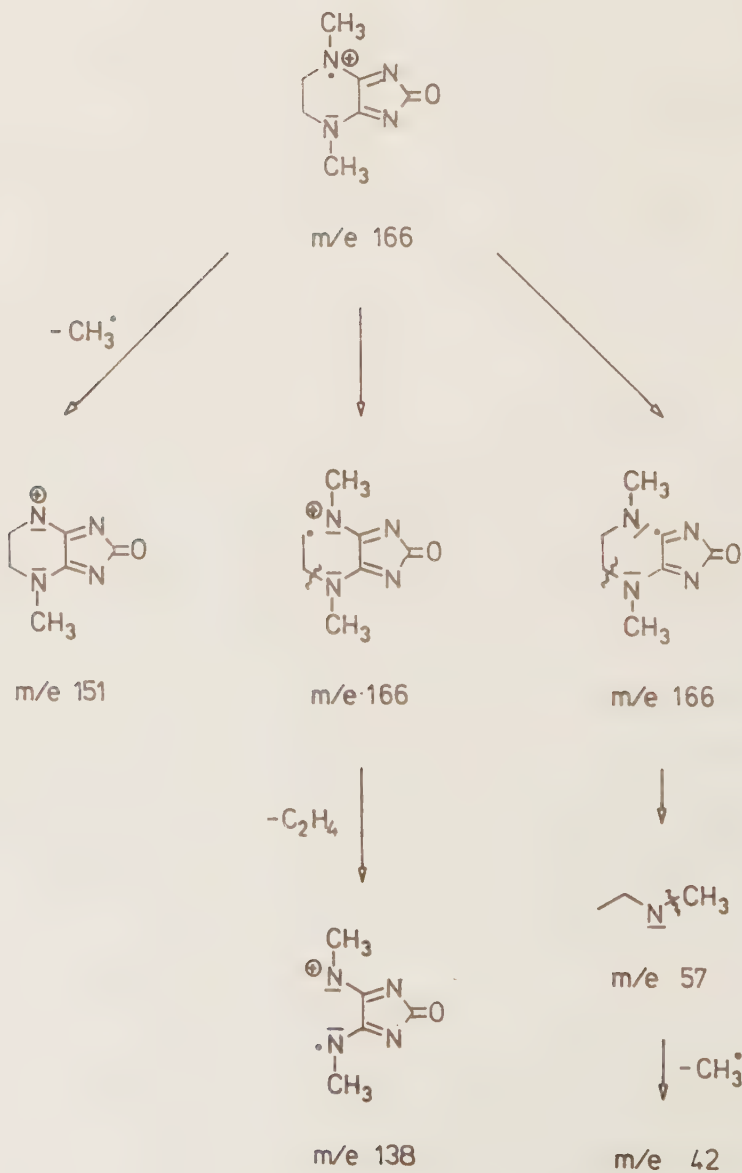
Die Spektren der Verbindungen **94a** und **94b** wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen; ein Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte ist daher wenig sinnvoll.

1.4.4. Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindung **88a** und **88b** (siehe Tabelle 3) zeigen große Ähnlichkeit. Die Hauptfragmente mit der Masse 43 und 27 sind typisch für cyclische Amine⁸⁵ und stammen aus dem Pyrrolidinrest. Dies bestätigt auch ein Vergleich mit dem Massenspektrum von Pyrrolidin selbst⁸⁶; auch hier hat das Hauptfragment die Masse 43.

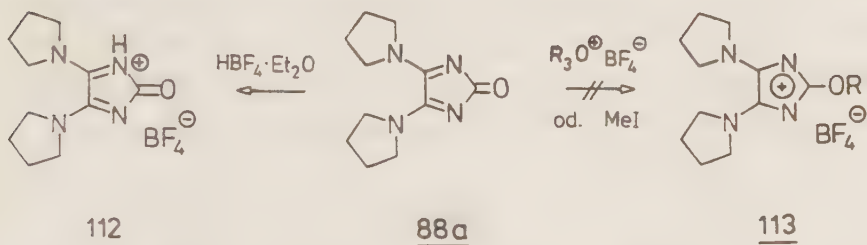
Beim Imidazopyrazin **94a** (siehe Tabelle 4) zerfällt im Massenspektrometer bevorzugt der Pyrazinring. Schema 1 erklärt die Entstehung der wichtigsten Bruchstücke mit den Massen 151 (5%), 138 (12%), 57 (17%) und 42 (43%).

Schema 1: Massenspektrometrischer Zerfall von 94a



1.5. Reaktionen mit Dehydroimidazol(thi)onen

Setzt man das aminosubstituierte Dehydroimidazolon **88a** mit Tetrafluoroborsäure-Etherat um, so entsteht nach kurzer Zeit das protonierte Produkt **112** in Form farbloser Nadelchen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 8). Die ^1H -NMR-Signale der Methylen-



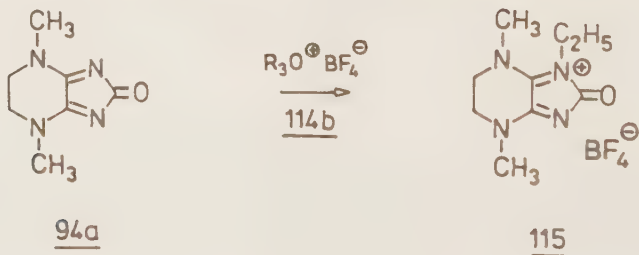
protonen im Pyrrolidinring sind gegenüber denen des Edukts deutlich zu tieferem Feld verschoben (siehe dazu auch Tabelle 7) und im IR-Spektrum tritt die typische breite Bande für das Tetrafluoroborat-Anion bei 1065 cm^{-1} auf.

Die Alkylierung der Verbindung **88a**, die entweder zum Imidazoliumkation **113** oder zu an den Stickstoffen substituierten Strukturisomeren führen sollte, gelang dagegen nicht. Weder mit Methyljodid noch mit Trimethyl- (**114a**) bzw. Triethyloxoniumtetrafluoroborat (**114b**) konnte ein kristallines Produkt erhalten werden. Die Reaktionslösung färbte sich zwar bei Zugabe des Alkylierungsmittels intensiv gelb, doch nach Aufarbeitung konnte nur ein braunes, zersetzliches Öl erhalten werden.

Auch der Alkylierungsversuch des mercaptosubstituierten Dehydroimidazolons **89a** mit **114b** schlug fehl. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein Produktgemisch in Form

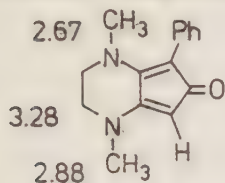
eines grünen Öls erhalten, das sich beim Aufarbeiten unter Rotfärbung zersetzte.

Die Alkylierung des Imidazopyrazins **94a** mit **114b** führte zu einem gelben Pulver. Diese Verbindung erwies sich als stark hygroskopisch und konnte nicht analysenrein erhalten werden. Alle Umkristallisationsversuche scheiterten; die mit Ether aus Acetonitril gefällte Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern einen Schmelzbereich von 115 - 160°C. Aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 8) wurde der Verbindung die Struktur **115** zugeordnet: Die IR-Bande bei 1746 cm⁻¹ dürfte

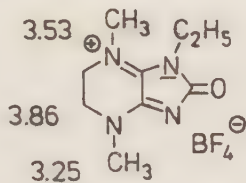


wohl einer Carbonylschwingung zuzuordnen sein; dies schließt eine Alkylierung am Sauerstoff aus. Auch bei dem Salz **112** ist eine starke CO-Bande bei 1725 cm⁻¹ zu beobachten. Das Elektronenspektrum von **115** weicht kaum von dem des Edukts **94a** ab. Alkylierung am Stickstoff im Pyrazinring aber würde die Donoreigenschaften des Substituenten und somit den Chromophor im Diazacyclopentadienonring verändern - eine Verschiebung der längstwelligsten UV-Bande wäre zu erwarten (siehe dazu Kapitel 1.4.2.). Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Methylaminoprotonensignale von **115** eine unterschiedliche chemische Verschiebung, während die Methylenprotonensignale des Pyrazinrings trotz der Unsymmetrie

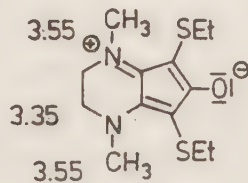
des Moleküls als Singulett erscheinen (vgl. dazu auch die Verbindung 116; die Methylprotonensignale sind aufgrund des Anisotropieeffekts der Phenylgruppe hochfeldverschoben⁴⁰). Die starke Tieffeldverschiebung der Methylaminoprotonensignale wird verständlich, wenn man die Grenzstrukturen 115A und 107A⁴⁰ miteinander vergleicht.



116



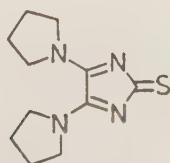
115 A



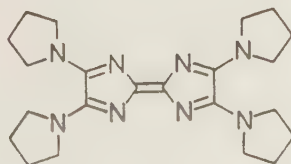
107 A

Alle Versuche, die durch Umsetzung von Diiminoethanen mit Thiophosgen schwer zugänglichen Dehydroimidazolthione 89b und 94b (siehe Kapitel 1.3.1.1. und 1.3.2.) durch Schwefelung der entsprechenden Dehydroimidazolone 89a und 94a herzustellen, schlugen fehl. Sowohl bei der Reaktion mit Diphosphorpentasulfid als auch mit Lawesson-Reagens⁸⁷ färbte sich die Reaktionslösung schon nach kurzer Zeit dunkel. 89b und 94b konnten nicht isoliert werden.

Die Umsetzung des etwas besser zugänglichen Dehydroimidazolthions 88b mit Triethylphosphit zum Tetrakisaminofulvalen 117 gelang nicht. Bei kurzzeitigem Erhitzen in Toluol fand keine Reaktion statt, bei längerem Erwärmen zersetzte sich die Ausgangsverbindung.



88b



117

Tabelle 8: Spektroskopische Daten von 112 und 115

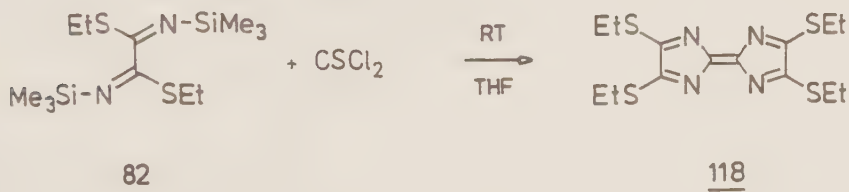
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (log ϵ)
112	2.03 (mc, 8H, NCH_2CH_2) 3.70 (mc, 8H, NCH_2CH_2) 11.75 (s, 1H, NH^+) ($\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{-DMSO}$)	3050 s 2950 m 1725 s (C=O) 1655 s (C=N) 1512 m 1450 m 1220 m 1065 s (BF_4^-)	215 (qual.) 250 s
115	1.27 (t, 3H, CH_2CH_3) 3.25 (s, 3H, NCH_3) 3.53 (s, 3H, NCH_3) 3.86 (s, 4H, CH_2CH_2) (CH_3CN)	1746 w (C=O) 1660 vs (C=N) 1250 m 1080 s (BF_4^-)	262 (3.998) 338 (3.085)

2. Biimidazole

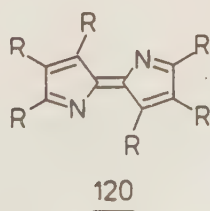
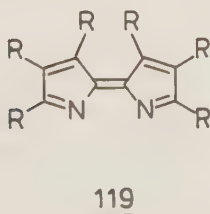
2.1. Synthese des Tetraazafulvalens 118

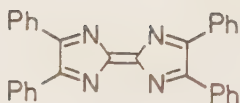
2.1.1. Reaktion von 82 mit Thiophosgen

Die Umsetzung des silylierten Diiminoethans 82 mit Thiophosgen führt nicht zum erwarteten Dehydroimidazolthion 89b (siehe Kapitel 1.3.1.1.). Vielmehr bildet sich direkt das tetra-donorsubstituierte Tetraazafulvalen 118 in sehr hohen Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tab. 9).

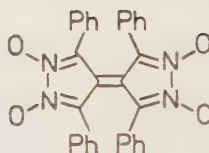


118 ist ein weiterer Vertreter der bisher wenig bekannten donorsubstituierten Pentafulvalene. Überhaupt waren unter den



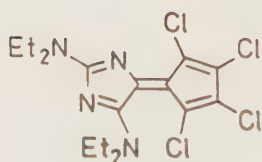


121

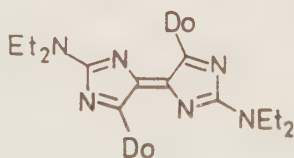


122

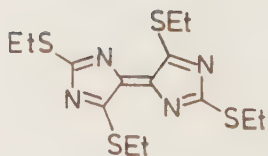
Heterofulvalenen⁸⁸ Derivate der Diazafulvalene **119**⁸⁹ und **120**⁹⁰ neben den Tetraazafulvalenen **121**⁹¹ und **122**⁹² lange Zeit die einzigen Vertreter der Reihe der Heteropentafulvalene, bis Gompper und Mitarbeitern die Synthese der donorsubstituierten Azafulvalene **123**⁹³ bis **126**³⁸ gelang.



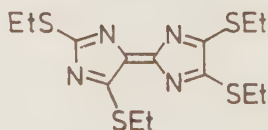
123



124 Do = SMe, NEt₂



125



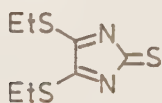
126

Tabelle 9: Spektroskopische Daten von 118

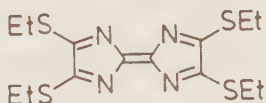
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (log)
118	1.42 (t, 12H, SCH_2CH_3) 3.48 (q, 8H, SCH_2CH_3)	2978 m 2932 m 1467 s 1423 s 1180 s 872 s	261 (3.693) 440 S (4.487) 464 (4.764)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) ppm	MS (70 eV, 130°C) m/e (%)	
	13.7 (q, SCH_2CH_3) 26.7 (t, SCH_2CH_3) 153.1 (s, C-2,3,6,7) 170.6 (s, C-9,10)	372 (100, M^+) 343 (55, $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$) 186 (10, M^{2+}) 29 (34, C_2H_5^+) 27 (19, HCN^+)	

2.1.2. Zur Bildungsweise von 118

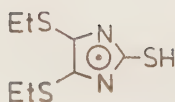
Bei der Umsetzung von **82** mit Thiophosgen färbt sich die anfänglich gelbe Reaktionslösung langsam rot. Im Verlauf einiger Stunden wird sie tiefgrün und **118** beginnt sich abzuscheiden.



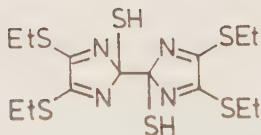
89b



118

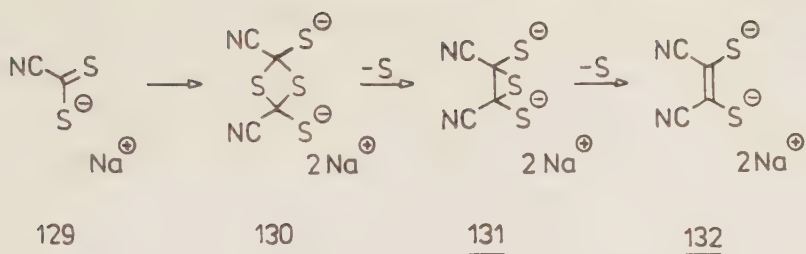


127

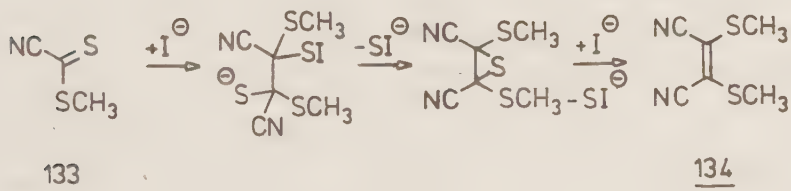


128

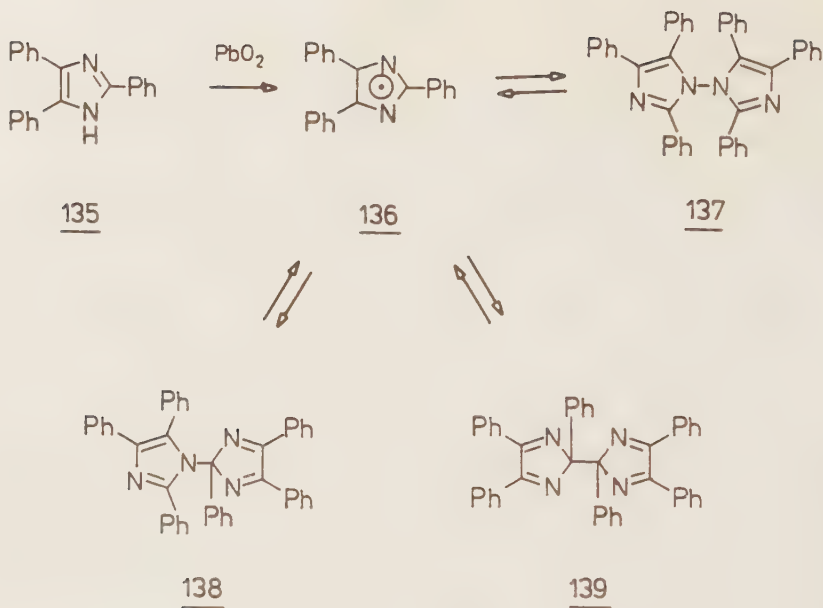
Zunächst entsteht sicherlich das Dehydroimidazolthion **89b**. Als Modellreaktion für die unerwartete Bildung von **118** aus **89b** könnte die Dimerisierung des Cyanodithioformats **129** zum Endithiolat **132** betrachtet werden⁹⁴. Der Mechanismus der Schwefelabspaltung ist nicht eindeutig geklärt. Wahrscheinlich bildet sich zunächst das Dithietan **130**, das dann durch stufenweise,



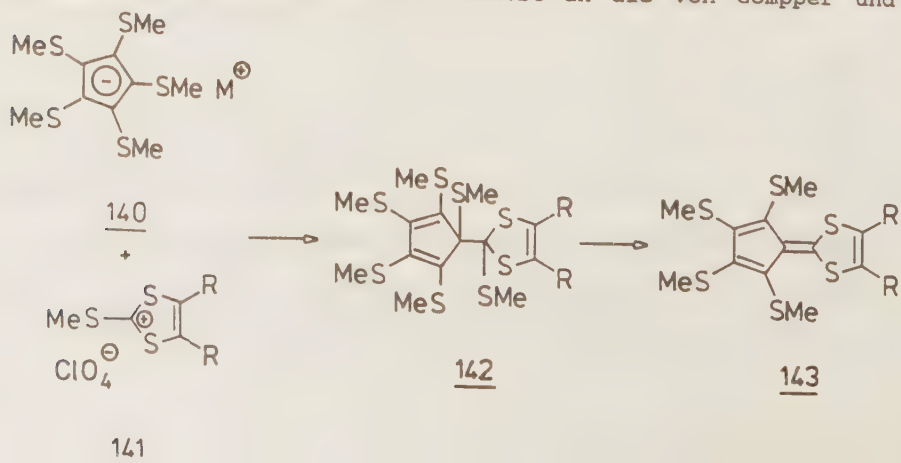
spontane Schwefelabspaltung in das Thioepoxid 131 und dieses schließlich in 132 übergeht. Analog dimerisiert der aus 129 durch Alkylierung erhältliche Cyanodithioameisensäuremethylester (133) beim Erhitzen, unter Lichteinwirkung oder durch Katalyse mit Cyanid- oder Iodidionen zu 134⁹⁵.



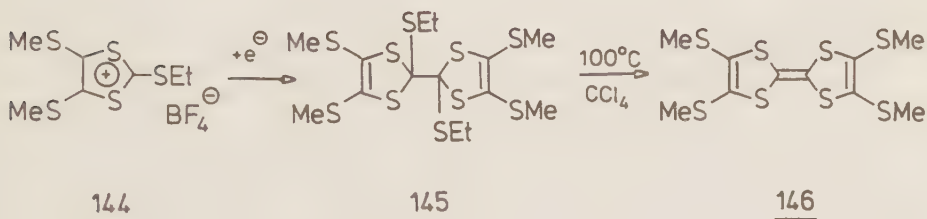
Aber auch ein anderer Reaktionsweg wäre denkbar. Aus 89b könnte durch Reduktion und Protonierung das Radikal 127 gebildet werden. Dimerisierung und Abspaltung von Disulfan ergibt das Biimidazol 118. Für diesen Mechanismus spricht unter anderem die erst nach einiger Zeit auftretende tiefgrüne Farbe der Reaktionslösung. Baumgärtel und Zimmermann⁹⁶ konnten bei der Oxidation von Lophin (135) mit Bleidioxid das tiefgrüne Radikal 136 erzeugen, das zu 137 dimerisierte. Zwei andere Strukturisomere 138⁹⁷ und



139⁹⁸ (insgesamt gibt es sechs Dimerisierungsmöglichkeiten) konnten später von japanischen Autoren isoliert werden. Offensichtlich bilden sich also alle möglichen Dimeren, die mit dem Radikal **136** im Gleichgewicht stehen. Dies ist sicherlich auch bei **127** der Fall. Die spontane Abspaltung von Disulfan verschiebt die Gleichgewichte und bewirkt die bevorzugte Bildung des 2,2'-Biimidazols **118**. Diese Reaktion erinnert an die von Gompper und



Guggenberger⁸⁸ beschriebene Umsetzung des Cyclopentadienylanions **140** mit dem Dithioliumsalz **141**. Schon bei Raumtemperatur wird aus **142** Dimethyldisulfid frei und es entsteht das Heterosesquifulvalen **143**. Moses und Chambers⁹⁹ konnten aus der durch elektro-



chemische Reduktion des Dithioliumsalzes **144** gewonnenen Verbindung **145** das Tetrathiafulvalen **146** herstellen. Eine ähnliche Reaktion ist auch aus der 1,2-Dithiolreihe bekannt¹⁰⁰. Zur Abspaltung des Diethyldisulfids muß allerdings in beiden Fällen stark erwärmt werden.

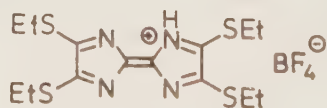
2.2. Elektronenspektrum von **118**

Das Elektronenspektrum von **118** zeigt eine längstwellige Absorptionsbande bei 464 nm. Diese Bande ist im Vergleich zu den Absorptionsbanden der weniger symmetrischen Isomeren **125** ($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$) und **126** ($\lambda_{\text{max}} = 596 \text{ nm}$)^{38d} stark kurzwellig verschoben. Im Unterschied zu **125** enthält **118** keinen indigoiden Chromophor¹⁰¹; dies macht die starke Verschiebung der längstwelligen Absorp-

tionsbande verständlich. Auch das zu **118** analoge Tetraphenylfulvalen **121** zeigt bei gleicher Intensität eine im Vergleich zu **125** stark kurzwellig verschobene Bande bei 494 nm⁹¹.

2.3. Reaktionen von **118**

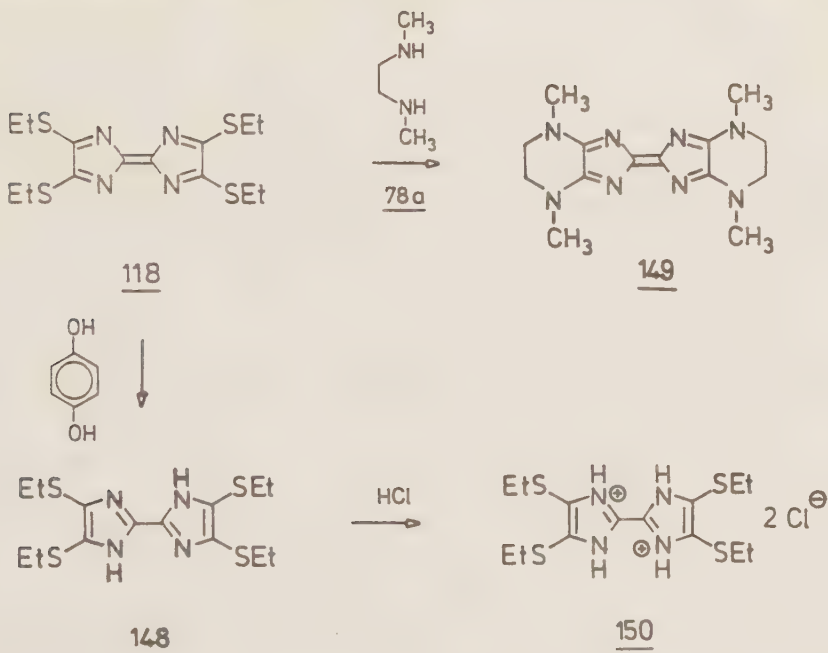
Mit TCNQ, DDQ oder Iod reagiert **118** nicht. Verwendet man Nitrosyltetrafluoroborat als Oxidationsmittel, färbt sich die Lösung tiefviolett und ein grünmetallisch glänzendes Pulver läßt sich isolieren. Hierbei entsteht aber lediglich das Protonierungsprodukt **147**, das auch mit Tetrafluoroborsäure-Etherat zugänglich ist.



147

Wie das Tetraphenylbiimidazol **121** läßt sich auch **118** mit Hydrochinon leicht zum bisher nicht bekannten, farblosen Glykosinderivat **148** reduzieren (spektroskopische Daten siehe Tabelle 10). Aber auch bei Umsetzung mit Aminen (z. B. N,N'-Dimethylethylendiamin [**78a**]) entsteht das 2,2'-Biimidazol **148** und nicht das tetrakisaminosubstituierte Fulvalen **149**, wie es analog

der Reaktion von **78a** mit dem mercaptosubstituierten Imidazol-(thi)on **89** zum Imidazopyrazin **94** zu erwarten gewesen wäre (siehe Kapitel 1.3.2.).



Der Versuch, aus **118** mit TTF einen Radikationenkomplex zu erhalten, schlug fehl. Auch bei längerem Erhitzen beider Substanzen in Acetonitril ist keinerlei Farbänderung zu beobachten, nach dem Erkalten scheidet sich das Edukt **118** unverändert wieder ab.

Setzt man bei der Synthese von **118** (siehe Kapitel 2.1.) Thiophosgen im Überschuß ein, entsteht statt **118** das doppelt protonierte 2,2'-Biimidazol **150**, eine in Lösung hellblau fluoreszierende Substanz (spektroskopische Daten siehe Tabelle 10). Da es sich bei **150** um das Dihydrochlorid von **148** handelt,

muß bei diesen Reaktionsbedingungen eine Reduktion von 118 zu 148 stattgefunden haben, das dann zu 150 protoniert wurde. Die direkte Umsetzung von 148 mit Salzsäure führt natürlich ebenfalls zu 150¹⁰².

Tabelle 10: Spektroskopische Daten von 148 und 150

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (Film) ν [cm ⁻¹]	MS (70 eV) m/e (%)
148	1.17 (t, 12H, SCH ₂ CH ₃) 2.85 (q, 8H, SCH ₂ CH ₃) ([D ₆]DMSO)	3412 w	374 (100, M ⁺)
		2960 m	345 (36, M - C ₂ H ₅)
		2920 m	313 (1, M - SC ₂ H ₅)
		1508 s	
		1440 m	
		1256 m	UV/VIS (CH ₃ CN)
		1042 m	λ _{max} [nm] (log ε)
150	1.37 (t, 12H, SCH ₂ CH ₃) 3.23 (q, 8H, SCH ₂ CH ₃) 15.03 (s, 4H, NH) (CDCl ₃)	3441 w	248 (4.062)
		2979 m	349 (4.266)
		2867 m	452 (2.927)
		2719 s	468 S (2.897)
		1628 w	
		1557 vs	
		1405 m	
		807 m	

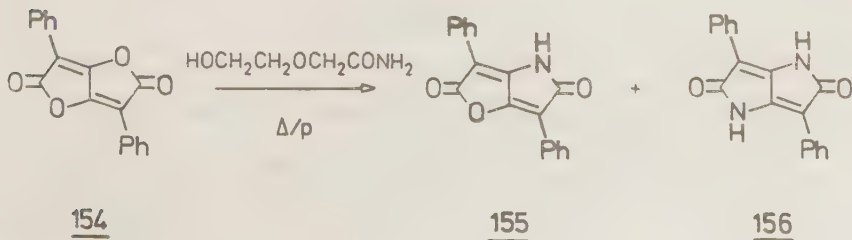
3. Versuche zur Synthese neuer Pyrrolo[3,2-b]pyrrole

3.1. Syntheseprinzip

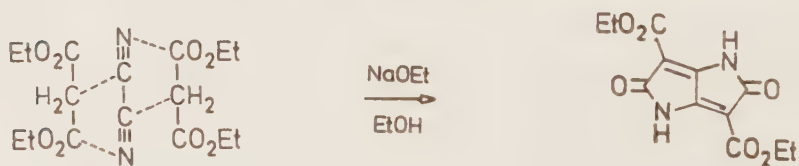
Arylsubstituierte Pyrrolo[3,4-c]pyrrole wie **153** haben in jüngster Zeit großes Interesse als Pigmentfarbstoffe gefunden. In einer denkbar einfachen Synthese kann durch Umsetzung von Bernsteinsäureester mit Benzonitril das tiefrote **153** in guten Ausbeuten erhalten werden^{103,104}.



Das zu **153** strukturisomere Pyrrolo[3,2-b]pyrrol **156** (Pulvinsäuredilactam) wurde 1976 von Solberg aus Pulvinsäuredilacton (**154**)¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ gewonnen. Erhitzen von **154** mit 2-Hydroxyethoxyacetamid unter Druck ergab ein rotoranges Gemisch aus **155** und **156** in einer Ausbeute von 4%¹⁰⁸. Die Synthese von **156** aus **154** konnte vor kurzem von Rochat, Iqbal, Pfenninger und Cassar entscheidend verbessert werden¹⁰⁹.

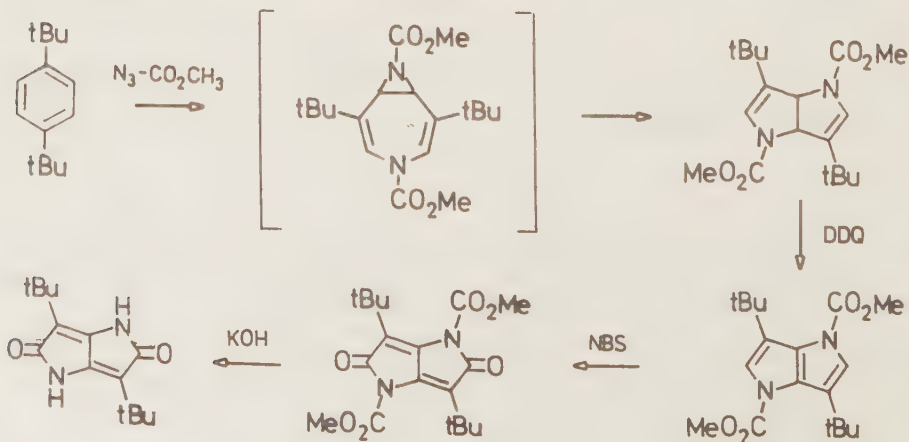


Solche bicyclischen Lactame mit Dien-dion- und Enamin-funktionen haben große strukturelle Ähnlichkeit mit biochemisch wichtigen Oxidantien wie Flavinen¹¹⁰ und Chinoproteinen¹¹¹. Zusätzlich können sie als neue Redoxsysteme vom Wurster-Typ angesehen werden^{1,112}. Pyrrolo[3,2-b]pyrrole wie **156** sind bisher kaum bekannt. Außer **156** gibt es nur zwei Vertreter dieser Verbindungsklasse: Schon 1898 konnte Traube bei der Umsetzung von Dicyan mit Malonester das gelbe **157b** gewinnen^{114a-c} (siehe Kap. 3.2.1.), eine Synthese, die auf dem gleichen Reaktionsprinzip



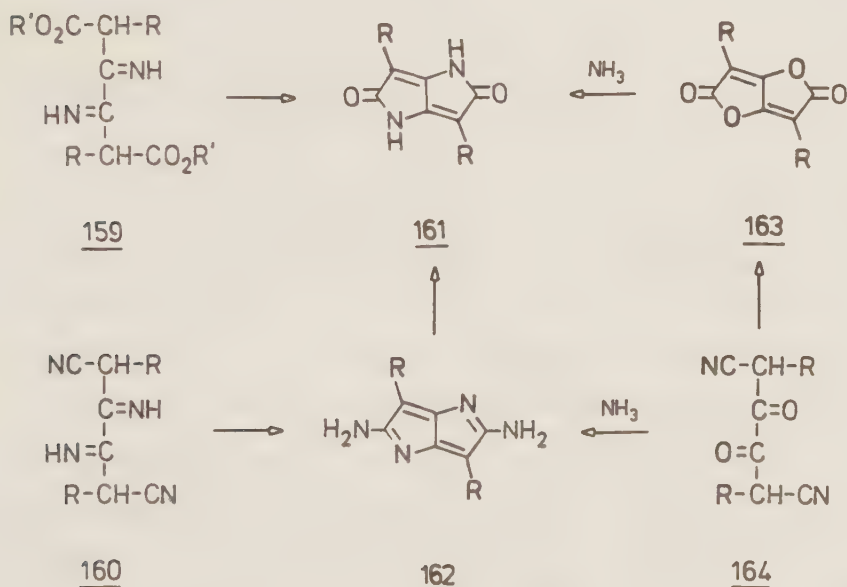
157b

beruht wie die Herstellung des Pigments **153**. Sehr viel aufwendiger ist die Synthese des ebenfalls gelben **158**, die 1985 von japanischen Autoren beschrieben wurde^{115e}.

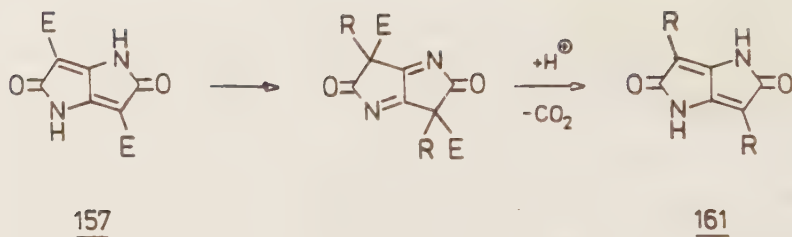


158

Es sollte nun versucht werden, eine einfache Synthese für neue Pyrrolo[3,2-b]pyrrole 161 zu finden. Hierzu bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Umsetzung von Dicyan mit methylen-aktiven Verbindungen zu 159 bzw. 160 mit anschließendem Ringschluß sollte 161 oder neue Diazapentalene 162 ergeben (siehe Kap. 3.2.). Reaktion von Dilactonen 163 bzw. deren Vorstufen 164



mit Ammoniak abgebenden Mitteln wie Ammoniumsalzen, Acetamid u.ä. könnte zu gleichen Ergebnissen führen (siehe Kap. 3.3.). Eine dritte Möglichkeit, neue Pyrrolo[3,2-b]pyrrole herzustellen, bietet die Umsetzung der von Traube synthetisierten Verbindung 157 (siehe Kap. 3.4.). So könnten z.B. durch Alkylierung bzw. Arylierung von 157 an C-3 und C-6 mit nachfolgender Verseifung und Decarboxylierung weitere Vertreter der Verbindungsklasse 161 zugänglich sein.

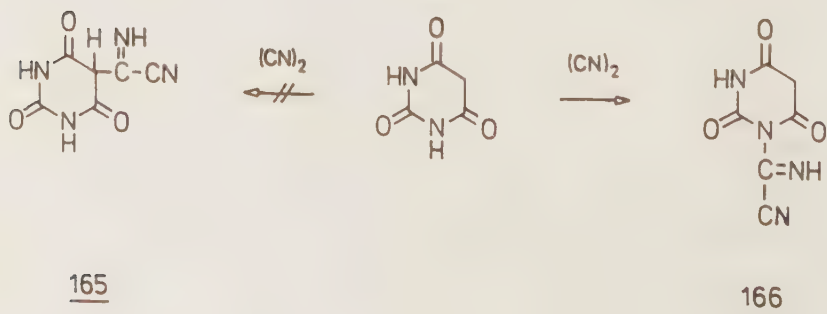


3.2. Reaktion von Dicyan mit methylenaktiven Verbindungen

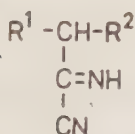
3.2.1. Literaturübersicht

3.2.1.1. Allgemeines

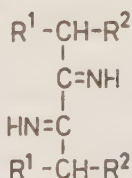
Die Reaktion von Dicyan mit Barbitursäure zum Cyanimino-derivat **165** wurde erstmals 1872 veröffentlicht^{113a} und war das erste Beispiel einer Reaktion von Dicyan mit einer methylenaktiven Verbindung. Wie sich allerdings später herausstellte, reagiert Barbitursäure über das Stickstoffatom der Harnstoffgruppe mit Dicyan und es entsteht **166**^{114a}.



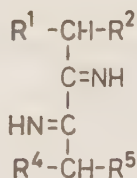
Traube und Mitarbeiter setzten eine Reihe von methylenaktiven Verbindungen mit Dicyan um und erhielten je nach den Reaktionsbedingungen entweder Cyanformimino-Produkte **167** oder α -Diiminoverbindungen **168**¹¹⁴. Wird z.B. Dicyangas in eine stark gekühlte, nur wenig Natriumethylat enthaltende Lösung einer methylenaktiven Verbindung geleitet, so entsteht **167**. Setzt man ein Moläquivalent Natriumethylat ein und läßt die Reaktion ohne Kühlung ablaufen, so bildet sich meist **168**^{114e}. Auf diese Weise reagieren Malonester^{114a,b,f}, Ethylacetoacetat^{114b,e,g}, Acetylaceton^{114b,g}, Benzoylaceton¹¹⁴ⁱ und Cyanessigester^{114i,116a} in alkoholischer Lösung zum einfachen oder doppelten Additionsprodukt. Durch Umsetzung von **167** mit den entsprechenden methylenaktiven Verbindungen sind sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Diiminoverbindungen **168** und **169** zugänglich^{114e,g}.



167



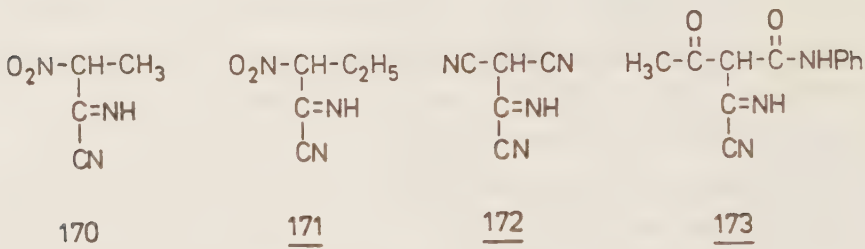
168



169

Nitroethan, 1-Nitropropan, Malodinitril und Acetoacetanilid reagieren mit einem Moläquivalent Dicyan in Gegenwart eines basischen Katalysators zu den Cyanoformiminoderivaten **170**, **171**, **172** und **173** in niedrigen Ausbeuten^{116a}. Die entsprechenden Diiminoprodukte werden auch bei der Reaktion der Cyanformimino-

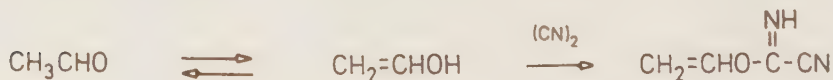
verbindung mit einem zweiten Mol der methylenaktiven Verbindung nicht gebildet.



Reaktionen von Dicyan mit Verbindungen mit nur einem aktiven Wasserstoffatom wurden nicht beobachtet. Untersucht wurden Umsetzungen mit 2-Butylmalonsäureester, α -Acetyl-acetessigester, 3-Chlor-2,4-pentandion, Triphenylmethan und 4-Pyridyl-diphenylmethan^{58a,116}.

1-Nitrobutan, Nitromethan, 2-Nitropropan, Chloressigester, Bernsteinsäuredinitril und Phenylacetoneitril reagieren ebenfalls nicht mit Dicyan^{116b}.

Aldehyde wie z. B. Acetaldehyd reagieren über ihre Enolform^{116b}:



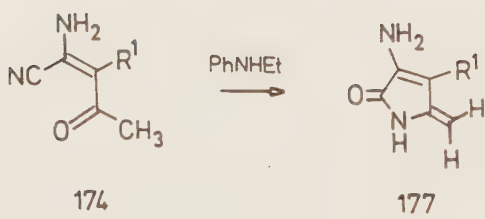
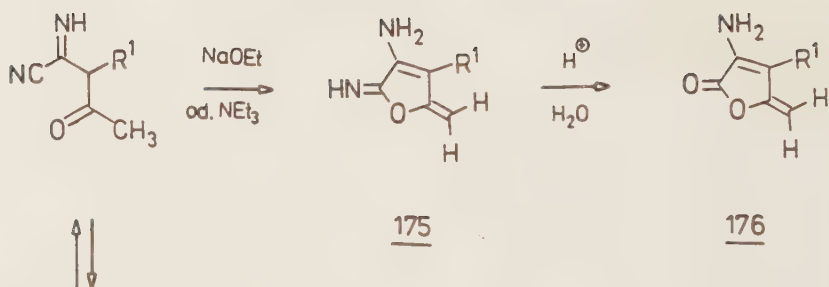
Dolce und Woodburn¹¹⁶ schlossen aus diesen Resultaten, daß Verbindungen der Gruppe A genügend methylenaktiv sind, um mit Dicyan zu reagieren, während Verbindungen der Gruppe B dies nicht sind.

Gruppe A		Gruppe B
$R-CH_2-NO_2$	$ROOC-CH_2-CN$	$NC-CH_2-CH_2-CN$
$ROC-CH_2-COOR$	$NC-CH_2-CN$	$Ph-CH_2-CN$
$ROC-CH_2-COR$	$ROC-CH_2-CONH_2$	$=CH-CH_2-CH=$
$ROOC-CH_2-COOR$		

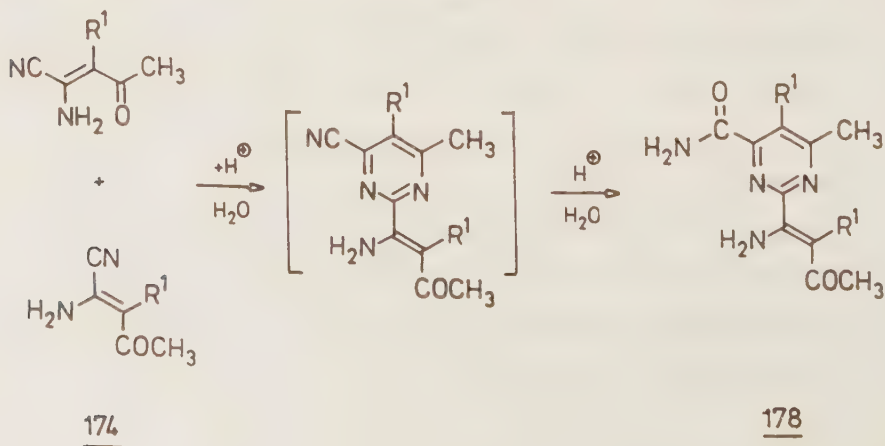
3.2.1.2. Reaktionen der primären Additionsprodukte

Viele Additionsprodukte 167 - 169 lassen sich leicht in die unterschiedlichsten Folgeprodukte umwandeln. Häufig entstehen diese sogar direkt. Da nicht alle Verbindungen in gleicher Weise reagieren und hier nur ein kurzer, allgemein gehaltener Abriß der Reaktionsmöglichkeiten gegeben werden kann, ist der besseren Übersicht halber im Anhang eine tabellarische Zusammenstellung aller bisher bekannten Umsetzungsprodukte von Dicyan mit methylenaktiven Verbindungen aufgeführt.

Die 1:1-Additionsprodukte 174 lassen sich mit starken Basen zu den Furanderivaten 175 cyclisieren, die mit schwachen Säuren zu Furanonen 176 hydrolysiert werden können. Mit schwachen Basen entstehen die Pyrrolderivate 177.

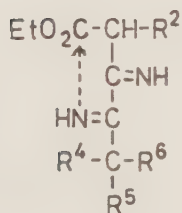


Unter dem Einfluß von Essigsäure lagern sich zwei Moleküle 174 zusammen und bilden hochsubstituierte Pyrimidine 178. Die Addition von Dicyan an methylenaktive Verbindungen unter $\text{Ni}(\text{acac})_2$ - oder $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -Katalyse in Methylenchlorid führt

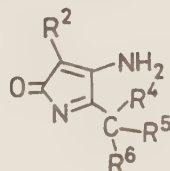


direkt zu 178 - eine neue Pyrimidinsynthese, die als Eintopfreaktion unter milden Bedingungen durchführbar ist^{117d}. Die Struktur dieser schon von Traube^{114e} isolierten Produkte 175 -178 wurde erst 1984 von Corain und Mitarbeitern aufgeklärt^{117j}.

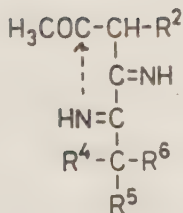
Wie die Cyaniminoverbindungen 167 sind auch die meisten α -Diiminoverbindungen gegenüber Alkalien recht unbeständig und spalten unter Bildung cyclischer Verbindungen Alkohol oder Wasser ab. Aus 179 bzw. 181 entstehen die Pyrrolderivate 180 und 182. Diese Produkte bilden sich ebenfalls, wenn man ein 1:1-Additionsprodukt wie 167 in eine alkoholische Lösung des Natriumsalzes einer methylenaktiven Verbindung einträgt und nach einiger Zeit ansäuert^{114e}.



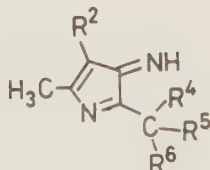
179



180

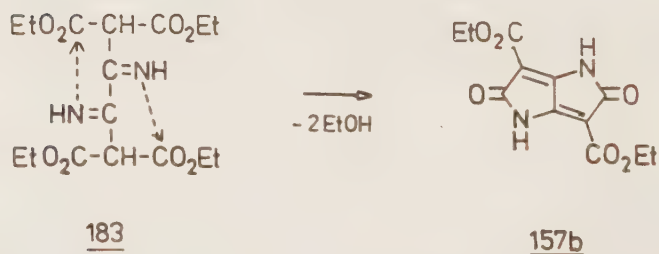


181



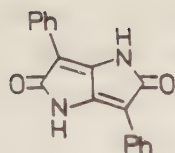
182

Ein zweiter Ringschluß zu einem Pyrrolopyrrolderivat wird seltsamerweise nicht beobachtet, obwohl dieser für $R^4 = \text{CO}_2\text{Et}$ oder COMe möglich sein müßte. Das einzige Beispiel für eine solche Reaktion ist die schon erwähnte Umsetzung von Dicyan mit dem Natriumsalz des Malonesters zu **157b**. Die Verbindung **183** bzw. ihr Salz wird hierbei nicht isoliert; es entsteht direkt das rote Dinatriumsalz des Pyrrolopyrrols **157b**.

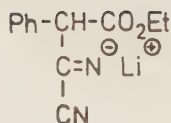
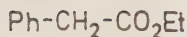
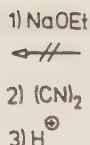


3.2.2. Umsetzungen

Der direkte Weg von Dicyan zum isomeren Pigment **156** wäre die Umsetzung von Phenylelessigsäureester nach der Methode von Traube^{114e} (siehe Kap. 3.1.). Doch der Versuch schlug fehl. Die ethanolische Lösung des Natriumsalzes des Phenylelessigesters färbte sich beim Einleiten des Dicyangases zwar tiefrot, später braun, doch es bildete sich keinerlei Niederschlag. Aus der Lösung ließen sich keine definierten Produkte isolieren.



156

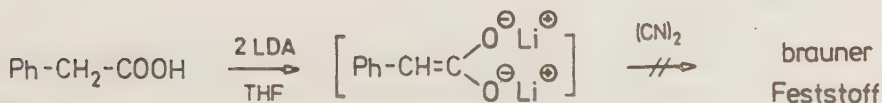


184

Ansäuern führte zu starker Cyanwasserstoffentwicklung und das Edukt bildete sich wieder zurück. Die analoge Reaktion von Cyanessigsäureethylester brachte die gleichen Ergebnisse.

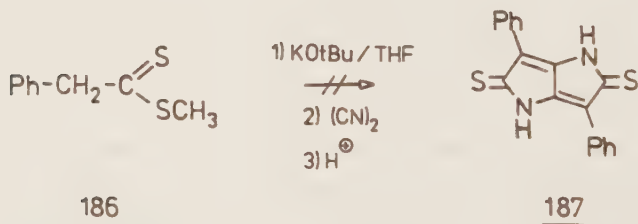
Setzt man Phenyllessigester bei tiefen Temperaturen in Ether mit Butyllithium um und leitet Dicyan in die Lösung ein, fällt ein tiefrotes, samtartiges, äußerst hydrolyseempfindliches Pulver aus, dessen Elementaranalyse sich am besten mit dem 1:1-Additionsprodukt 184 vereinbaren läßt. Auch spricht das Auftreten einer starken Nitril-Bande im IR-Spektrum für diese Struktur. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung waren weitere Umsetzungen mit ihr nicht möglich.

Phenyllessigsäure läßt sich leicht mit Lithiumdiisopropylamid in das Dianion 185 umwandeln¹¹⁸. Beim Einleiten von Dicyangas färbt sich die gelbe Lösung leicht orange. Nach Abdestillation



185

des Lösungsmittels im Vakuum ist ein brauner Feststoff isolierbar, der aber nach der Elementaranalyse kaum Stickstoff enthält. **185** hat demnach nicht mit Dicyan reagiert. Der braune Feststoff ist ebenfalls äußerst hydrolyseempfindlich.



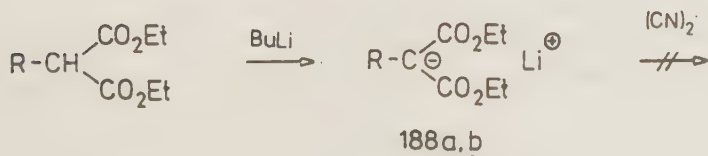
Die Umsetzung von **186** könnte zum Dithion **187** führen. Die Reaktion von **186** mit Kalium-tert-butylalkoholat in Tetrahydrofuran ergibt einen farblosen Niederschlag, der sich bei der Reaktion mit Dicyan wieder auflöst. Das Reaktionsgemisch färbt sich tiefrot und es läßt sich ein braunes Kaliumsalz isolieren, das allerdings an Luft sofort zerfließt. Auch unter Stickstoff zersetzt sich die Substanz innerhalb weniger Stunden. Eine genauere Untersuchung des entstandenen Produkts war deshalb nicht möglich. Für ein 1:1-Additionsprodukt von **186** an Dicyan spricht eine starke Nitrilbande im IR-Spektrum, die allerdings auch von Dicyan selbst herrühren könnte, das bei der Zersetzung des Produktes frei wird.

Die Umsetzung methylenaktiver Nitrile mit Dicyan könnte zu den neuen Diazapentalenen **162** führen (siehe Kap. 3.1.). Doch nach Woddburn und Dolce reagiert z.B. Malodinitril (R = CN) nur einmal zum 1:1-Additionsprodukt¹¹⁶, Phenylacetonitril dagegen überhaupt

nicht^{116b}. Stellt man das Lithiumsalz des Phenylacetonitrils her und leitet Dicyan in die stark gekühlte Lösung ein, so kommt es dennoch zur Reaktion. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst tiefrot, später violett. Es läßt sich ein tiefviolettetes, sehr hydrolyseempfindliches Öl isolieren, das nicht zu reinigen war. Die Struktur des hierbei entstandenen Lithiumsalzes ließ sich nicht aufklären. Säuert man die Lösungen des Salzes an, färben diese sich gelb. Weitere Produkte ließen sich hierbei nicht gewinnen.



Bei entsprechenden Versuchen mit Phenyl- und Cyanmalonester konnten die Lithiumsalze **188** erhalten werden. Diese Salze reagieren wie andere Verbindungen mit nur einem aktiven Wasserstoffatom nicht mehr mit Dicyan (siehe Kap. 3.2.1.1.).



R = Ph, CN

Die Umsetzung von Malonsäuredimethylester mit Dicyan unter $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Katalyse in Toluol führt nur zum 1:1-Additionsprodukt **167** ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CO}_2\text{Me}$)^{117j}. Läßt man dagegen Malonsäuredimethylester in Methanol bzw. Malonsäuredibenzylester in Benzylalkohol nach der Methode von Traube mit Dicyan reagieren, erhält man die Pyrrolopyrrole **157a** und **157c** in guten Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tab. 11). Die Wahl des Lösungsmittels ist hier entscheidend, denn verwendet man Ethanol, kommt es unter dem Einfluß der Base zu Umesterungen und man erhält die Traube-Verbindung **157b**. Der umgekehrte Weg, aus **157b** durch Umesterung **157a** bzw. **157c** zu gewinnen, scheitert an der Schwerlöslichkeit von **157b** in Alkoholen.

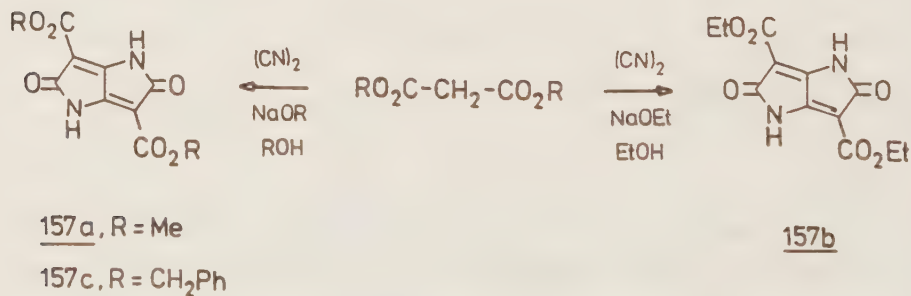


Tabelle 11: Spektroskopische Daten der Verbindungen **157a - c** und ihrer Salze **195a - c**

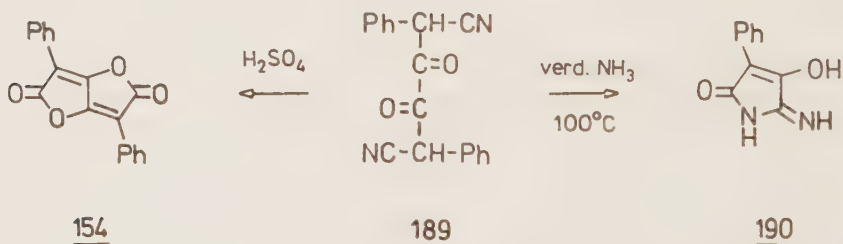
¹ H-NMR-Spektren ([D ₆]DMSO), δ [ppm]			
Verb.	a, R = Me	b, R = Et	c, R = Bzl
195	3.12 (s, 6H, CH ₃)	1.10 (t, 6H, CH ₂ CH ₃)	5.07 (s, 4H, CH ₂)
		4.15 (q, 4H, CH ₂ CH ₃)	7.30 (s, 10H, ArH)

Fortsetzung von Tabelle 11:

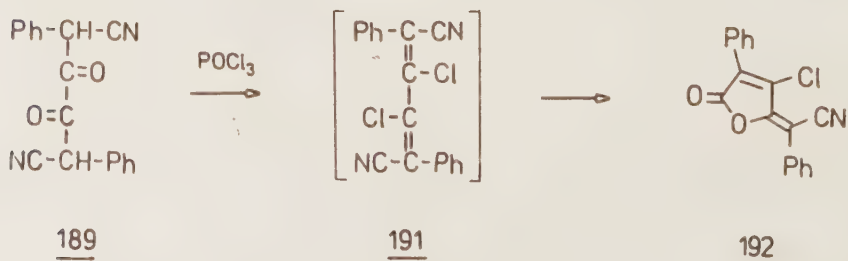
	IR-Spektren (KBr), ν [cm ⁻¹]		
157	3225 m	3224 m	3220 m
	1778 m	1776 m	1780 m
	1692 s	1695 s	1690 s
	1653 vs	1653 vs	1652 vs
	1538 w	1534 w	1580 s
	1422 m	1432 m	1420 m
	1058 s	1055 s	1052 s
195	3423 breit	3423 breit	3434 breit
	1685 s	1700 m	1722 s
	1646 m	1685 vs	1691 s
	1528 s	1640 m	1654 m
	1437 m	1525 s	1528 s
	1186 s	1185 s	1178 s
	1049 s	1050 s	1041 s
	UV/VIS-Spektren (DMSO), $\lambda_{\max}$ [nm] (log ξ)		
157	312 (qual)	309 (4.381)	312 (qual)
	395 S	394 S (2.785)	395 S
195	315	312 (4.103)	314
	479	475 (2.224)	475

3.3. Reaktionen des Diphenylketipinsäuredinitrils (189)

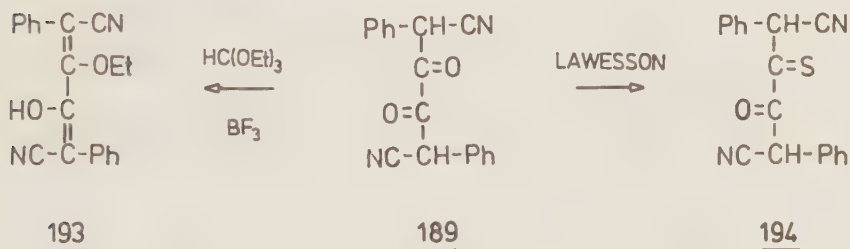
Die Hydrolyse des Diphenylketipinsäuredinitrils (189) ergibt Pulvinsäuredilacton (154)^{105,106}. Durch konzentrierte Ammoniaklösung wird 189 vollständig in Benzylcyanid und Oxalsäure gespalten^{106b}. Beim Behandeln mit verdünnter, alkoholischer Ammoniaklösung entsteht zusätzlich das rote Pyrrolderivat 190^{106b}.



Versuche, durch Erhitzen von 154 bzw. 189 mit Formamid das Pyrrolopyrrol 156 herzustellen, führten nicht zum Erfolg. In beiden Fällen konnten die Edukte unverändert wiedergewonnen werden. Ein Ringschluß zum Pyrrolderivat 190 wurde nicht beobachtet.



Bei der Umsetzung von **189** mit Phosphorylchlorid entsteht das Furanderivat **192**^{106b}. Eine mögliche Zwischenstufe der Reaktion ist **191**. Eine zu **191** analoge Verbindung könnte durch Alkylierung von **189** an den Sauerstoffatomen hergestellt werden. Nach Hydrolyse sollten ebenfalls Ringschlüsse zu Furanen, Pyrrolen oder Pyrrolopyrrolen möglich sein.



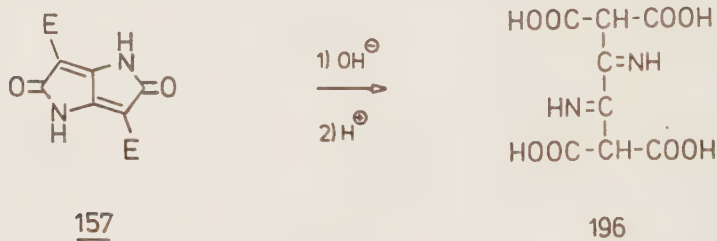
Alkylierungsversuche mit Methyljodid oder Trialkyloxonium-tetrafluoroborat führten zu keinem Produkt; der Grund dafür ist wohl die Schwerlöslichkeit von **189** bzw. dessen Salz in den dabei üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln. Erhitzen von **189** in Orthoameisensäureethylester mit Bortrifluorid als Katalysator nach einer Methode von Hiller¹¹⁹ ergab ein orangerotes Pulver, dem aufgrund seiner analytischen Daten (siehe experimenteller Teil) die Struktur **193** zugeordnet wurde. Auch bei längeren Reaktionszeiten konnte keine doppelte Alkylierung erreicht werden.

Die Schwefelung des Ketipinsäuredinitrils (**189**) mit Lawessons-Reagens ergab **194** (spektroskopische Daten siehe experimenteller Teil).

Mit **193** und **194** wurden keine weiteren Versuche mehr durchgeführt.

3.4. Reaktionen der Pyrrolopyrrole 157 und ihrer Salze 195

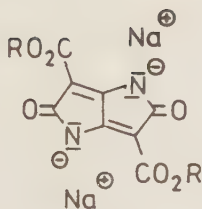
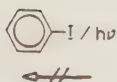
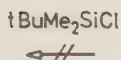
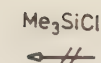
157 ist gegenüber Säuren stabil, während es von Alkalien unter Lactamspaltung in 196 umgewandelt wird. Es ist deswegen nicht möglich, durch Verseifung und Decarboxylierung von 157 den Grundkörper des Pyrrolo[3,2-b]pyrrols herzustellen.



Versuche, 157 mit Diphosphorpentasulfid oder Lawessons-Reagens zu schwefeln, brachten kein Ergebnis. Das Edukt konnte vollständig zurückgewonnen werden. Ebensowenig reagiert 157 mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorylchlorid. Auch Silylierungsversuche mit Trimethylchlorsilan oder tert.-Butyl-dimethylsilylchlorid führten nicht zum Erfolg.

Die Natriumsalze 195 der Verbindungen 157 reagieren ebenfalls nicht mit Silylierungsmitteln. Auch die Umsetzungen mit Methylthiosulfonsäuremethylester und Phenylthiosulfonsäurephenylester führten nicht zum gewünschten Produkt.

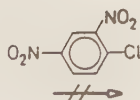
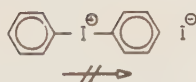
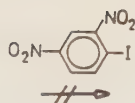
Die Alkylierung von 157b zu 197 bzw. 198 wurde bereits von Traube beschrieben^{114a,c,e}. Analog dazu sollte die Arylierung ebenfalls am Kohlenstoff C-3 und C-6 stattfinden. Iodbenzol, 2,4-Dinitroiodbenzol und Diphenyliodoniumiodid reagieren nicht mit



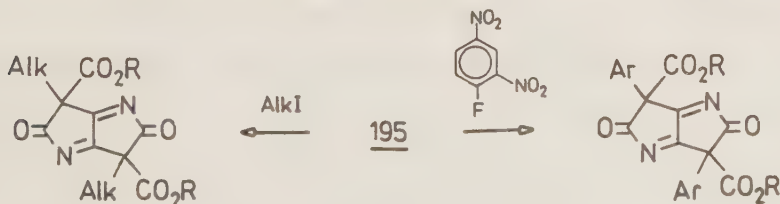
195a, R = Me

195b, R = Et

195c, R = CH_2Ph



195. Bei der Umsetzung von **195a-c** mit 2,4-Dinitrofluorbenzol in Dimethylformamid entstehen in guten Ausbeuten die leuchtend gelben Pyrrolopyrrole **199a-c** (spektroskopische Daten siehe Tab. 12). Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 94.27 und 94.30 ppm sind den quartären Kohlenstoffatomen C-3/6 zuzuordnen. Die geringfügige Aufspaltung aller Signale spricht außerdem für das Vorliegen von RR (bzw. SS) und RS-Konfigurationsisomeren.



197, Alk = Me, R = Et

198, Alk = Et, R = Et

199a, R = Me

199b, R = Et

199c, R = CH_2Ph

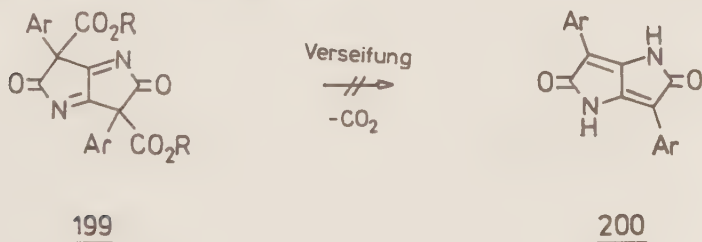
Ar = 2,4-Dinitrobenzol

Tabelle 12: Spektroskopische Daten von **199a** - c

¹ H-NMR-Spektren ([D ₆]DMSO), δ [ppm]		
a, R = Me	b, R = Et	c, R = Bzl
	0.90 (t, 6H, CH ₂ CH ₃)	5.05 (s, 4H, CH ₂)
3.15 (s, 6H, CH ₃)	3.87 (q, 4H, CH ₂ CH ₃)	7.30 (s, 16H, ArH)
8.12 (mc, 6H, ArH)	8.53 (mc, 6H, ArH)	
IR-Spektren (KBr), ν [cm ⁻¹]		
3380 breit	3405 breit	3280 breit
1775 s	1777 s	1772 s
1718 s	1718 s	1702 s
1655 s	1654 s	1655 s
1430 s	1543 s	1430 s
1051 s	1032 s	1062 s
UV/VIS-Spektren (DMSO), λ _{max} [nm] (log ε)		
312 (qual)	309 (4.381)	312 (qual)
395 S	394 S (2.785)	395 S
MS von 199b (20 eV, 210°C): m/e (%)		
612 (1, M ⁺), 566 (5, M - NO ₂), 538 (4, 566 - C ₂ H ₄), 492 (6, 538 - NO ₂), 73 (5, CO ₂ Et)		
¹³ C-NMR-Spektrum von 199b ([D ₆]DMSO), δ [ppm] (nicht gekoppelt)		
13.55; 60.97, 61.17; 94.27, 94.30; 120.5; 128.5; 131.76, 131.80; 133.50; 145.50, 145.65; 147.48, 147.72; 153.62; 158.54, 158.64; 164.96, 165.07.		

3.5. Reaktionen der arylierten Pyrrolopyrrole 199

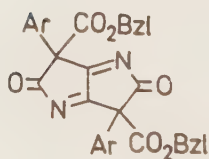
Alle Versuche, nun durch Verseifung und Decarboxylierung von **199a-c** das neue Pulvinsäuredilacton **200** zu synthetisieren, schlugen fehl. **199a-c** sind gegenüber Säuren stabil. Nach Umsetzung von **199b** mit Ammoniak ließ sich ein rotes Pulver isolieren. Eine chromatographische Untersuchung zeigte, daß es sich hierbei um ein Substanzgemisch von sechs unterschiedlichen Verbindungen handelt. Eine Trennung der Substanzen gelang nicht. Das Massenspektrum des roten Pulvers belegte, daß es zum größten Teil aus dem Edukt **199b** besteht.



Die von Krapcho und Mitarbeitern¹²⁰ erfolgreich angewendete Methode, β -Ketoester in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln durch Reaktion mit Metallsalzen zu verseifen und zu decarboxylieren, brachte hier ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. **199a-c** wurden in DMSO, HMPT oder DMF unter Zusatz von Lithiumchlorid oder Natrium- bzw. Kaliumcyanid erhitzt. Aus den entstandenen schwarzbraunen Lösungen ließen sich keine definierten Verbindungen mehr isolieren. Nur bei der Umsetzung von **199b** mit Natriumcyanid konnte nach 60 Stunden Reaktionszeit eine kleine Menge eines leuchtend roten Pulvers gewonnen werden. Eine

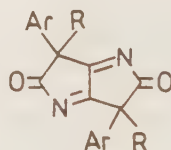
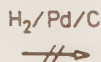
deutliche Aufspaltung der Signale der Phenylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum beweist, daß die Verbindung nicht mehr symmetrisch ist. Die Farbe läßt auf die Entstehung eines Pyrrolderivats ähnlich **179** schließen. Wegen der geringen Substanzmenge konnte die Struktur der Verbindung nicht aufgeklärt werden. Um das gewünschte Pyrrolopyrrol **202** handelt es sich jedenfalls nicht.

Versuche, durch Reduktion die Benzylgruppe aus **199c** abzuspalten, schlugen ebenfalls fehl. Das entstandene schwerlösliche Substanzgemisch konnte nicht aufgetrennt werden. Für die Bildung von **201** bzw. **202** fanden sich keinerlei Hinweise.



199c

Ar = 2,4-Dinitrobenzol



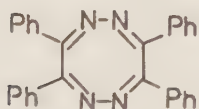
201, R = COOH

202, R = H

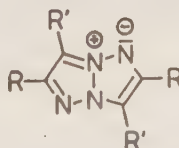
4. Versuche zur Herstellung neuer 1,2,5,6-Tetrazocine bzw. 1,2,3-Triazolo[1,2-b]-1,2,3-triazole

4.1. Allgemeines

Schon 1953 berichtete Metzke von der Herstellung des 3,4,7,8-Tetraphenyl-1,2,5,6-tetraaza-cyclooctatetraens **203**¹²¹. Auch Schlesinger, der weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisierte¹²², hielt die Achtringstruktur für erwiesen. Erst Jahre später wurde durch genauere Untersuchungen von Brufani¹²³ und Pfleger¹²⁴ gezeigt, daß es sich bei diesen Substanzen um Triazolo-triazole **204** handelt. Diese mesoionischen Verbindungen



203

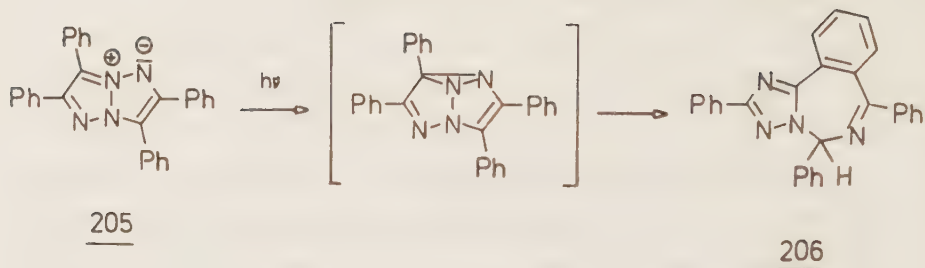


204

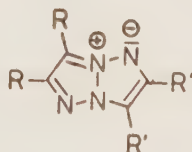
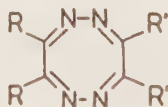
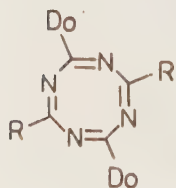
R = Ph

R' = CO₂CH₃, CO₂H, H, Br, C₆H₅

zeigen eine auffallende photochemische Reaktivität^{121-125a}. So führt die Bestrahlung von **205** mit Licht einer Wellenlänge größer als 370 nm in hohen Ausbeuten zum Azulenderivat **206**¹²⁵. Bei niedrigeren Wellenlängen entsteht eine ganze Reihe weiterer Produkte^{125a}, die hier nicht näher beschrieben werden sollen.



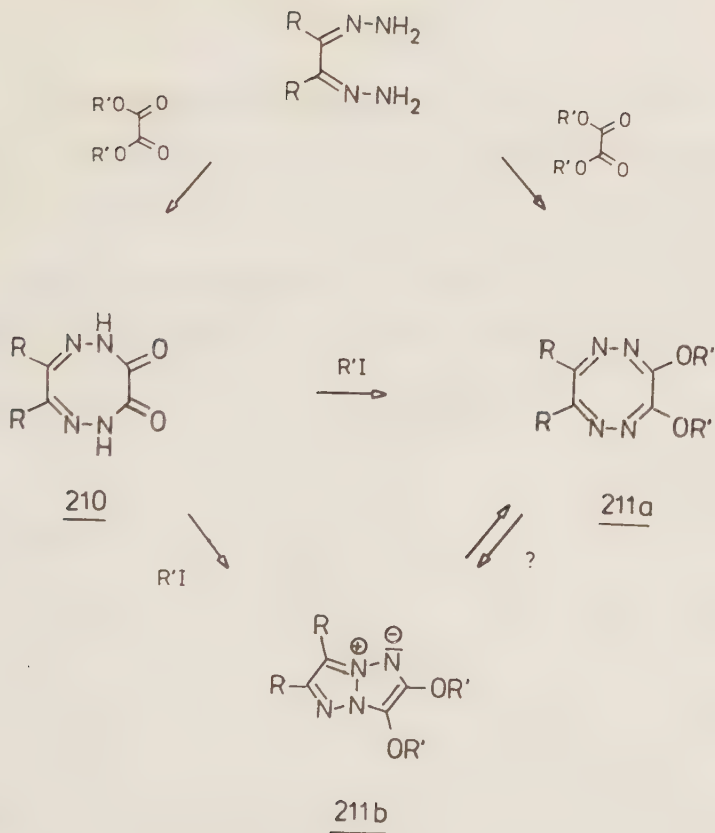
Die ersten stabilen Tetraaza-cyclooctatetraene wurden 1984 von Gompper und Schwarzensteiner in Form der 1,3,5,7-Tetrazocine **207** synthetisiert¹²⁶. 1,2,5,6-Tetrazocine **208** sowie Triazolo-triazole des Typs **209** sind bisher nicht bekannt.



R = H, CH₃, Ph

Do = OEt, NEt₂

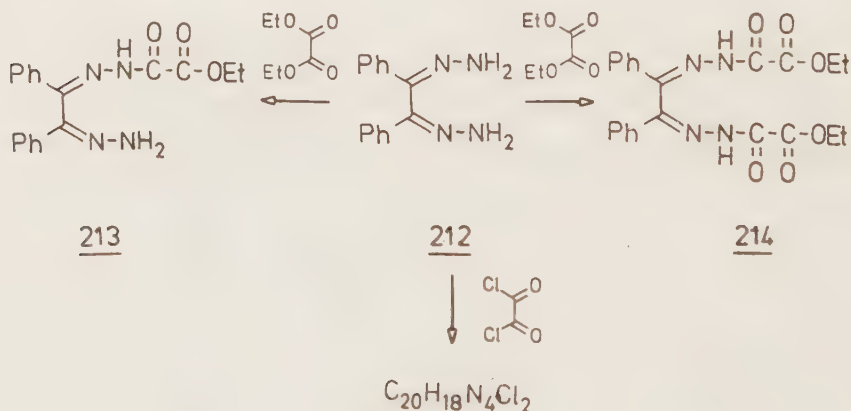
Es sollte nun versucht werden, durch Umsetzung von α -Dion-dihydrazonen mit Oxalester oder ähnlichen Verbindungen Tetrazocine wie **210** oder **211** herzustellen, ihre Struktur aufzuklären und ihre Eigenschaften zu untersuchen.



4.2. Umsetzungen

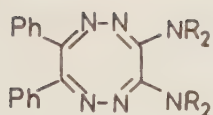
4.2.1. Umsetzungen mit Benzildihydrazon (212)

Die Reaktion von 212¹²⁷ mit Oxalsäurediethylester führt, je nach den Reaktionsbedingungen, zu 213 oder 214. Erhitzen von 213 in hochsiedenden Lösungsmitteln ergab auch bei Säure- oder Basenkatalyse keinen Ringschluß.



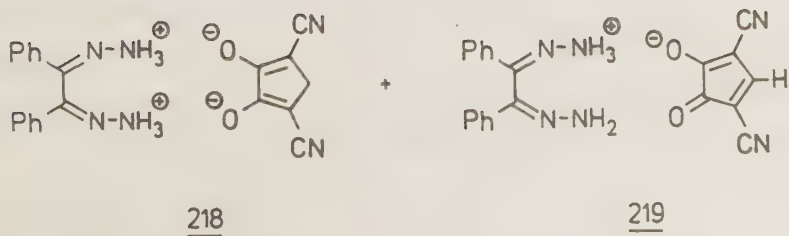
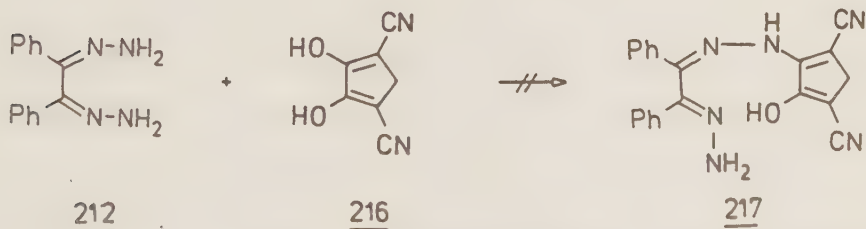
Nach Umsetzung von 212 mit Oxalylchlorid läßt sich ein gelbes Pulver isolieren, dessen Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4Cl_2$ aufweist. Die Struktur konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Um eine der gesuchten Verbindungen 211a bzw. 211b handelt es sich jedenfalls nicht.

Versuche, durch Umsetzung von 212 mit Dicyan oder Tetramethyloxamid das Tetrazocin 215 herzustellen, führten nicht zum Erfolg. Aus den Reaktionslösungen konnte 212 unverändert wiedergewonnen werden.



215, R = H, Et

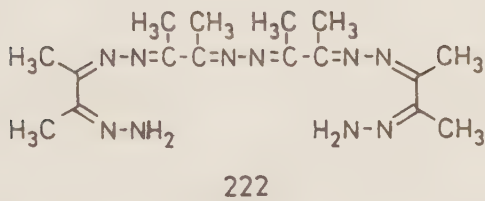
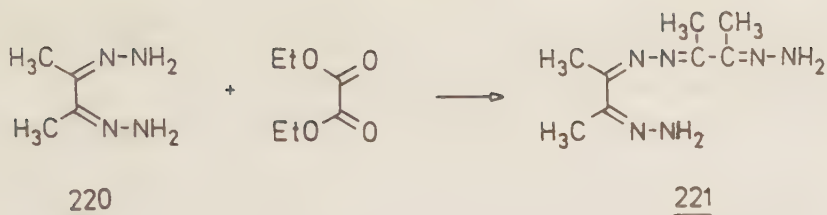
Läßt man **212** mit **216**^{32,128} reagieren, wird ein Gemisch aus einem grünen und einem schwarzen Pulver isoliert. Die grüne Substanz läßt sich nur schwer reinigen. Der spektroskopische Vergleich mit einer zu **217** analogen Verbindung (siehe Kap.



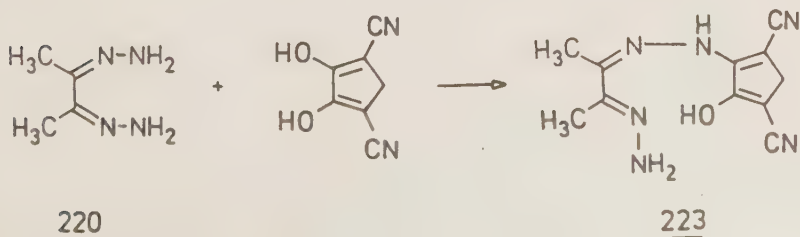
4.2.2., Verb. 223) zeigt, daß es sich bei ihr nicht um 217 handelt, wie aufgrund der Elementaranalyse zunächst vermutet wurde. Höchstwahrscheinlich ist 218 entstanden. 218 läßt sich nicht umkristallisieren, da beim Erhitzen in den verschiedensten Lösungsmitteln die schwarze (in Lösung tief violett gefärbte) Verbindung entsteht. Bei ihr handelt es sich offensichtlich um 219, ein Oxidationsprodukt von 218. Die CH-Analyse stimmt genau mit den berechneten Werten überein. Die Massenspektren der Salze 218 und 219 sind zwar wenig aussagekräftig, doch ist der Peak für das Anion in 219 im Vergleich zum entsprechenden Signal im Spektrum von 218 um zwei Masseneinheiten niedriger, was ebenfalls auf die Bildung von 219 schließen läßt.

4.2.2. Umsetzung mit Biacetyldihydrazon (220)

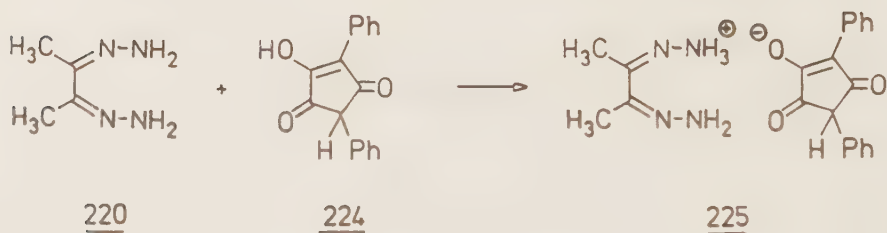
220¹²⁹ reagiert bei der Umsetzung mit Oxalsäurediethylester ganz anders als Benzildihydrazon (212) (siehe Kap. 4.2.1.). Es entsteht kein zu 213 oder 214 analoges Kondensationsprodukt, sondern 220 reagiert unter Abspaltung von Hydrazin mit sich selbst zu 221, wie sich aufgrund des Massenspektrums eindeutig nachweisen läßt. Versuche, z. B. durch Einwirkung von Essigsäure, einen Ringschluß zu erreichen, führten nur zu weiterer Kettenverlängerung und es entsteht schließlich das Dimere 222.



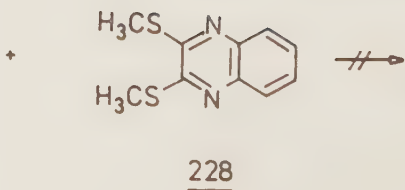
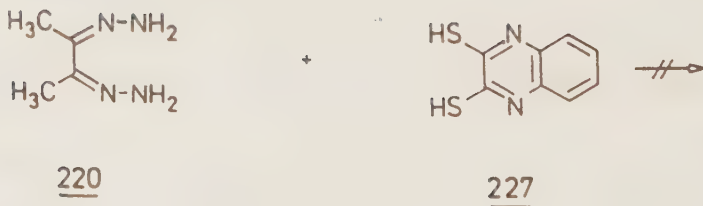
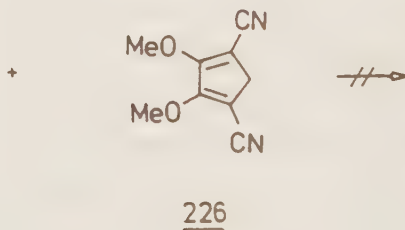
Auch bei der Umsetzung mit 216 reagiert 220 anders als Benzildihydrazon (212) (siehe Kap. 4.2.1.). In guten Ausbeuten läßt sich das gelbe 223 gewinnen. Oxidationsmittel wie z. B. Chloranil oder TCNQ reagieren mit 223 nicht. Beim Erhitzen von 223 in DMSO färbt sich die Lösung tiefviolett und es läßt sich ein violettes Öl isolieren. Wie Aufarbeitungsversuche und Analysen zeigten, handelt es sich hierbei hauptsächlich um Edukt; die unbekannte violette Substanz ist nur in geringer Menge entstanden.



Bei der Reaktion von **220** mit **224**^{130,131} bildet sich nur das Salz **225**. Eine Kondensation fand nicht statt.

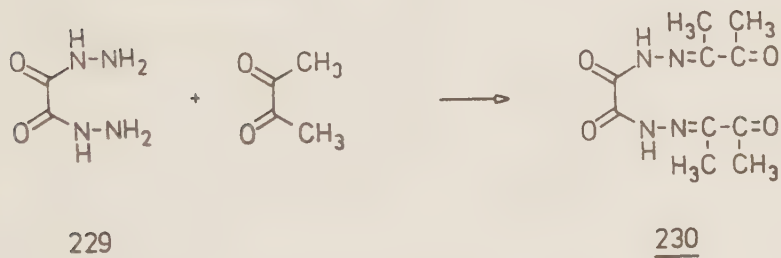


Mit **226**^{128a}, **227**¹³² und **228**^{132a,133} reagierte **220** nicht.



4.2.3. Umsetzung mit Oxalsäuredihydrazid (229)

229¹³⁴ kondensiert mit Biacetyl zu 230.



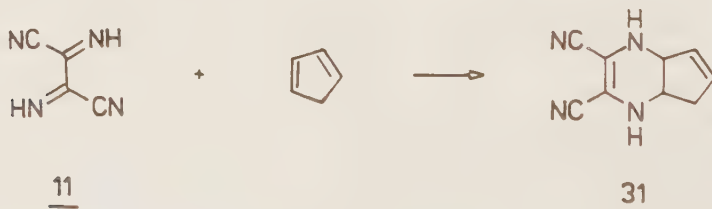
Weitere Versuche, 1,2,5,6-Tetrazocine bzw. neue Triazolo-triazole herzustellen, wurden nicht unternommen.

Die spektroskopischen Daten der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen sind im experimentellen Teil aufgeführt.

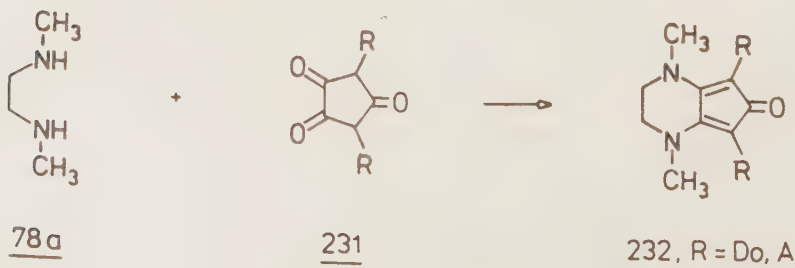
5. Cyclopentapyrazine

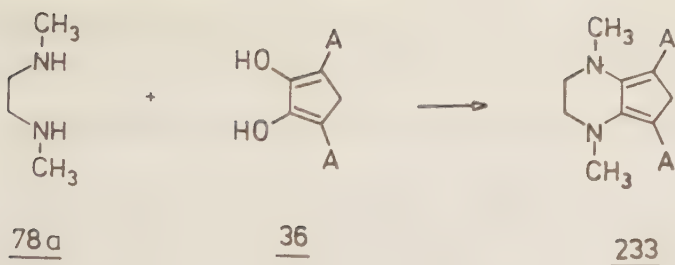
5.1. Allgemeines und Literaturübersicht

Obwohl Cyclopentapyrazine schon länger bekannt sind¹³⁵, gibt es kaum akzeptorsubstituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse. Ein Beispiel ist die schon in der Einleitung erwähnte Verbindung 31 mit Akzeptoren im Pyrazinteil des Moleküls. Sie entsteht durch Cycloaddition von DISN (11) an 1,3-Cyclopentadien³⁹.

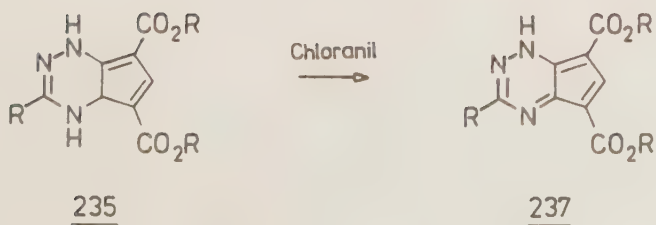
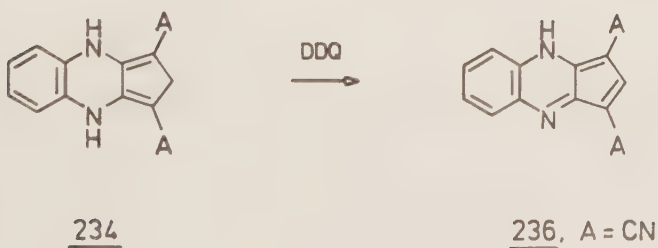


Durch Umsetzung von N,N'-Dimethylethylendiamin (78a) mit Cyclopentantrien 231 oder Cyclopentadienen wie 36 konnten Gompfer, Geßner und Glöckner die Cyclopentapyrazine 232 und 233 mit Akzeptoren oder Donoren im Fünfring herstellen^{32,33,40,128a}.

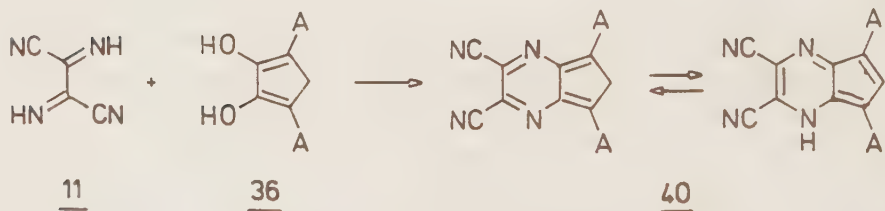
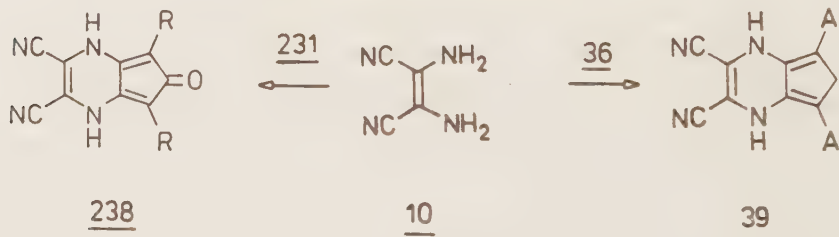




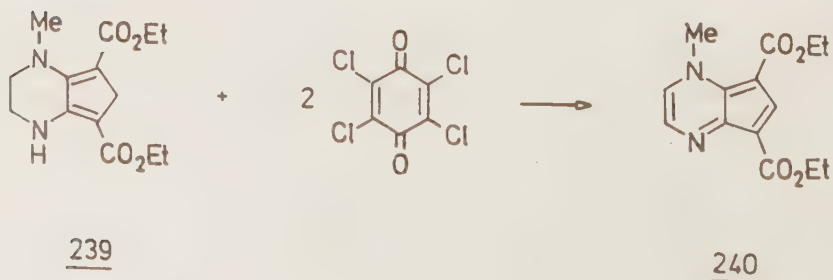
Analog entstehen aus 36 mit o-Phenylendiamin und Amidrazon die Verbindungen 234^{128a,136} und 235¹³⁷, die mit Oxidationsmitteln in die donor-akzeptor-substituierten Cyclopentadienimine 236 (violett) und 237 (orangefarben) umgewandelt werden können.



Die Reaktion von DAMN (10) mit Diketonen zu Pyrazinderivaten ist bekannt^{138,139}. So sollte die Umsetzung von DAMN (10) mit 231 bzw. 36 zu neuen Cyclopentapyrazinen 238 bzw. 39 führen.



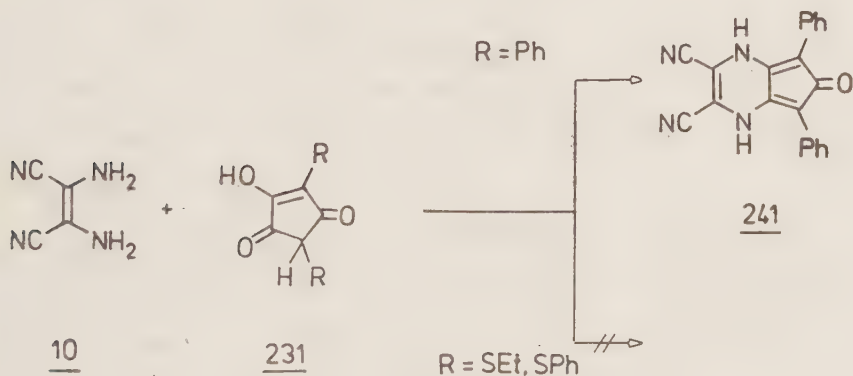
Durch Umsetzung von DISN (11) mit 36 könnte 40 erhalten werden, zumal Reaktionen von DISN (11) mit bifunktionellen Verbindungen, wie z. B. DAMN (10) oder o-Phenylendiamin zu Pyrazinderivaten, ebenfalls bekannt sind^{21,139}. Dehydrocyclopentapyrazine sind mit Ausnahme des von Gompper und Glöckner durch Oxidation von 239 mit Chloranil hergestellten 240 unbekannt^{33,40}.



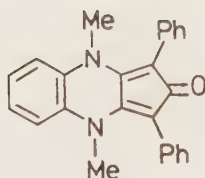
5.2. Synthese der Cyclopentapyrazine

5.2.1. Umsetzungen mit DAMN

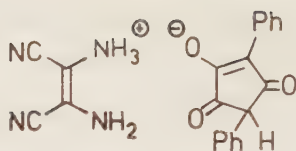
Beim Erhitzen von DAMN (10) mit 231 in Methanol (unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure als Katalysator) färben sich die Reaktionslösungen nach einiger Zeit tiefrot. Doch nur für R = Phenyl läßt sich ein rotes Pulver isolieren, das wegen seiner Zersetzlichkeit aber nicht gereinigt werden konnte. Jedoch zeigt



der Vergleich der Spektren von 241 mit den Spektren der von Glöckner hergestellten Verbindung 242⁴⁰, daß es sich höchstwahrscheinlich um 241 handelt und nicht nur um das aus DAMN (10) und 231 zunächst entstehende (vermutlich gelbe) Salz 243 (siehe Tab. 13): Auffallend sind die Ähnlichkeit der UV-Spektren und die tiefe Lage der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum. Auch fehlt im ¹H-NMR-Spektrum das Signal für das einzelne Proton in 231.



242

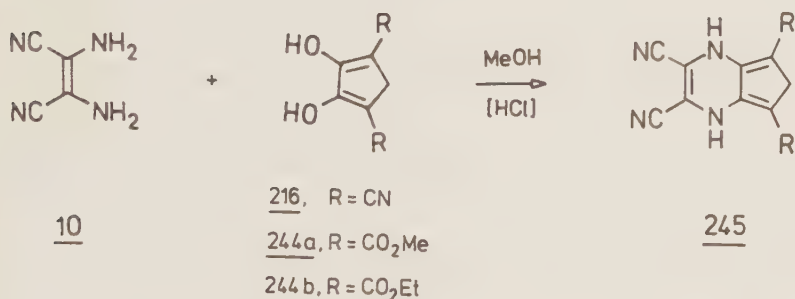


243

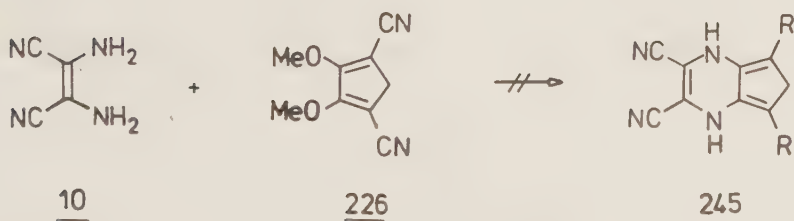
Tabelle 13: Vergleich der Spektren von 241 und 242

Verb.	241	242
$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	7.61 (mc, 10H, ArH) 8.95 (s, 2H, NH) ([D ₆]DMSO)	3.45 (s, 6H, NCH ₃) 7.04 (s, 5H, ArH) 7.13 (s, 9H, ArH) (CDCl ₃)
IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	3431 2235 m (C≡N) 1616 s (C=O) 1558 m 1499	1641 1610 1593
UV/VIS λ_{max} [nm] (log ϵ)	311 S (4.229) 318 (4.253) 342 S (4.083) 407 (4.262) 420 S (4,243) (DMF)	283 S (4.40) 298 (4.43) 374 S (4.07) 391 (4.22) 408 S (4.14) (CHCl ₃)

Setzt man nach der gleichen Methode DAMN (10) mit 216 bzw. 244 um, fällt nach kurzer Zeit ein gelbes Pulver aus. Es entstehen in guten Ausbeuten die neuen, tetraakzeptorsubstituierten Cyclopentapyrazine 245 (spektroskopische Daten siehe Tab. 14).



Demgegenüber reagiert DAMN (10) mit 226 nicht.



Obwohl 36 sich mit o-Phenylendiamin zu 234 verbindet (siehe Kapitel 5.1.), führten die analogen Reaktionen mit Diamino-chinoxalin (246) und 216 bzw. 244 nicht zum Erfolg. Die Lösungen färben sich zwar grün, die gewünschten Produkte ließen sich jedoch nicht isolieren.

Tabelle 14: Spektroskopische Daten von 245 a-c

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ([D ₆]DMSO)	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS λ_{max} [nm] (log ϵ)
245a	3.73 (s, 2H, -CH ₂ -) 11.45 (s, 2H, NH)	3436 breit 3177 s 3074 s 2978 s 2212 vs (C≡N) 1651 1636 1612 1287	298 (4.173) 367 S (4.182) 383 (4.318) 402 (4.222) 450 S (3.601) 486 S (3.435) (DMF) in CH ₃ CN dto. 245 b und c
245b	3.33 (s, 2H, -CH ₂ -) 3.60 (s, 6H, OCH ₃) 9.73 (s, 2H, NH)	3421 breit 2226 s (C≡N) 1700 s 1654 s 1619s 1441 m	308 (4.573) 363 S (3.962) 380 (4.021) 403 S (3.934) (CH ₃ CN)
245c	1.25 (t, 6H, OCH ₂ CH ₃) 3.40 (s, 2H, -CH ₂ -) 4.11 (q, 4H, OCH ₂ CH ₃) 9.94 (s, 2H, NH)	3420 breit 3294 2229 (C≡N) 1700 s 1654 s 1623 s 1446 m	307 (4.571) 361 S (3.970) 378 (4.020) 402 S (3.932) (CH ₃ CN)

Fortsetzung von Tabelle 14:

Verb.	MS (70 ev): m/e (%)
245a	220 (48, M^+), 193 (100, $M^+ - HCN$), 168 (13, $M - 2CN$), 27 (14, HCN^+)
245b	286 (22, M^+), 254 (76), 227 (20, $M - CO_2Me$), 195 (96), 59 (100, CO_2Me^+)
245c	314 (63, M^+), 268 (94, $M - C_2H_6O$), 242 (21, $286 - CN$), 222 (100), 45 (25, $C_2H_5O^+$)
	^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$) [ppm]
245b	34.71 (q, CO_2CH_3) 50.76 (t, C-6) 102.50 (s, C-2 oder C-7) 105.53 (s, C-2 oder C-7) 112.49 (s, $C\equiv N$) 140.33 (s, C-4a, C-7a) 163.50 (s, CO_2CH_3)

5.2.2. Diskussion der spektroskopischen Daten von **245**

Die ^1H -NMR-Signale für die Protonen an den Stickstoffatomen im Pyrazinring liegen in den für Heteroaromaten typischen Bereich^{71b} und entsprechen in ihrer chemischen Verschiebung den analogen Signalen der Verbindung **234** ($\delta = 10.45$ ppm).

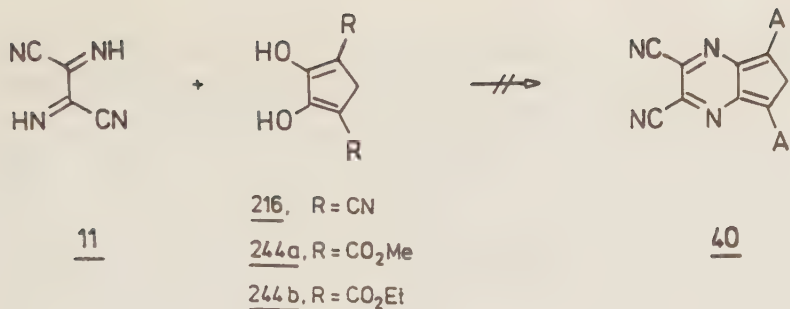
In den IR-Spektren von **245b** und **c** erscheinen die Banden für die C=O-Schwingung bei 1700 cm^{-1} . Bei allen drei Verbindungen fällt neben einer starken Nitrilbande bei 2225 cm^{-1} eine starke Bande bei 1651 cm^{-1} auf, die wohl der NH-Deformationsschwingung zuzuordnen sein dürfte. Diese Bande ist auch im IR-Spektrum von **234** zu finden^{128a}.

Die UV/VIS-Spektren, in Acetonitril gemessen, sind praktisch identisch. Das längstwellige Absorptionsmaximum der Vergleichsverbindung **234** liegt bei 401 nm (in Acetonitril) bzw. bei 466 nm (DMF).

5.2.3. Umsetzungen mit α -Diiminoverbindungen

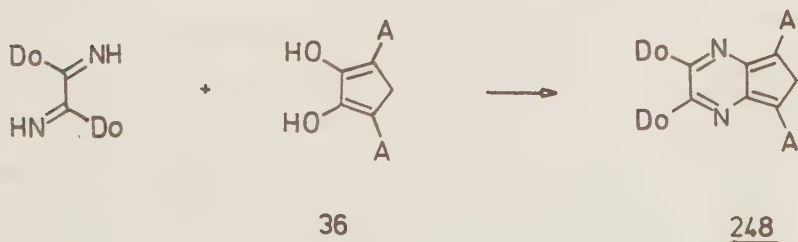
5.2.3.1. Reaktionen mit DISN

DISN (**11**) reagiert im Gegensatz zu DAMN (**10**) mit **216** und **244** nicht. Die Lösungen färben sich zwar zunächst rot, aber es fällt kein Niederschlag aus. Bei längerem Erhitzen zeigt ein Geruch nach Cyanwasserstoff die Zersetzung von DISN (**11**) an und die Lösungen färben sich allmählich schwarz. Aus ihnen konnten keinerlei Verbindungen mehr isoliert werden.

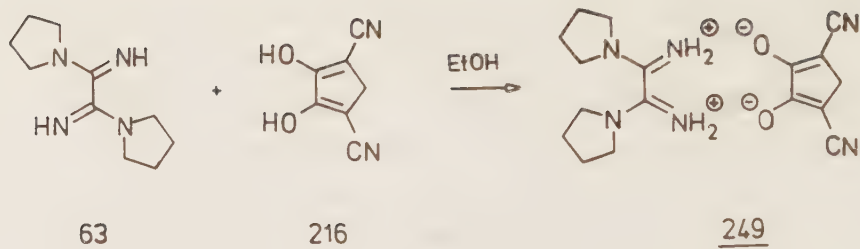


5.2.3.2. Reaktionen mit donorsubstituierten Diiminoethanen

Durch Umsetzung von **36** mit den Diiminoethanen **58** sollten die entsprechenden, im Pyrazinteil des Moleküls donorsubstituierten, Cyclopentapyrazine **248** zugänglich sein.

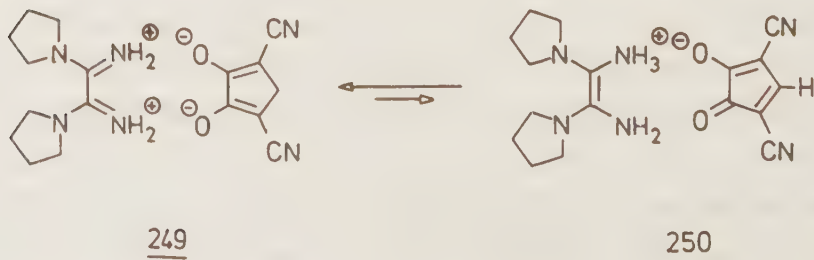


Gibt man **63** und **216** in wenig Ethanol bei Raumtemperatur zusammen, lösen sich beide Substanzen auf und nach wenigen Minuten fällt aus der leicht gelben Lösung das Salz **249** (spektroskopische Daten siehe Tab. 15) in Form farbloser Nadelchen aus. Da **249** in Ethanol relativ gut löslich ist, wurde versucht, die Verbindung aus unpolaren Alkoholen umzukristallisieren. Dabei zeigte sich eine auffallende Thermochromie dieser Substanz, die

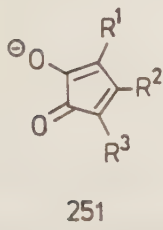


in Amylalkohol am besten zu beobachten ist. Die Lösung färbt sich beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Alkohols tiefblau ($\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$), beim Abkühlen wird sie wieder farblos und **249** läßt sich unverändert isolieren.

249 löst sich in DMF oder DMSO mit tiefblauer, in Chlorbenzol mit violetter Farbe, die bei Säurezugabe verschwindet. Offenbar stellt sich sowohl in nichtprotischen als auch beim Erhitzen in protischen Lösungsmitteln aufgrund von Redoxreaktionen ein Gleichgewicht zwischen **249** und **250** ein. Die Verbindung **250** konnte nicht isoliert werden. Auch sind jeweils die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der blauen und farblosen Lösungen identisch. **250** entsteht offenbar nur in geringer Konzentration.



Versetzt man **249** mit Oxidationsmitteln, färben sich die Reaktionslösungen tiefblau (DDQ) bzw. tiefgrün (TCNQ). Dies weist ebenfalls auf die Bildung eines Anions des Typs **251** hin. Solche Anionen sind - außer **251e** - bisher ebenfalls nur in Lösung (blau) erzeugt worden¹⁴⁰. Das für das violette Kaliumsalz von **251e**¹⁴¹ angegebene längstwellige Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$ [MeOH]) erklärt allerdings nicht die angegebene blaue Lösungs-farbe des Salzes, denn QCFF/Pi-Rechnungen sagen für den Chromophor **252** ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 872 nm voraus¹⁴².



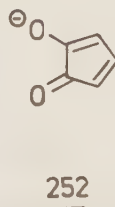
251a, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}$

b, $R^1 = R^3 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{OH}$

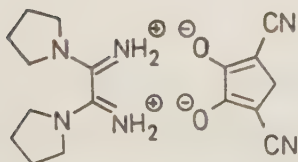
c, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{COMe}$

d, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CO}_2\text{Et}$

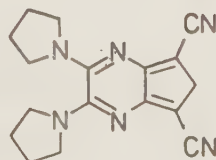
e, $R^1 = R^3 = \text{CO}_2\text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$



Der Versuch, durch Erhitzen von **249** über den Schmelzpunkt hinaus **253** zu synthetisieren, gelang nicht. Nach dem Abkühlen erhält man **249** unverändert zurück. Die Schmelze ist violett gefärbt; auch hier scheint sich also **250** zu bilden.

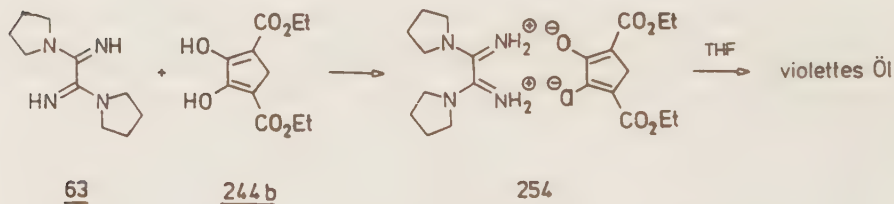


249

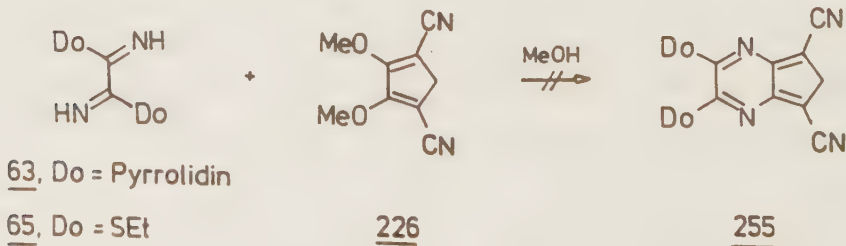


253

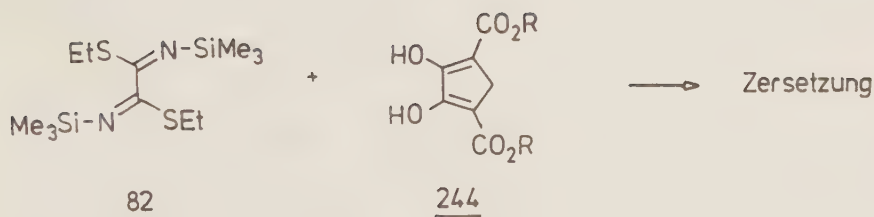
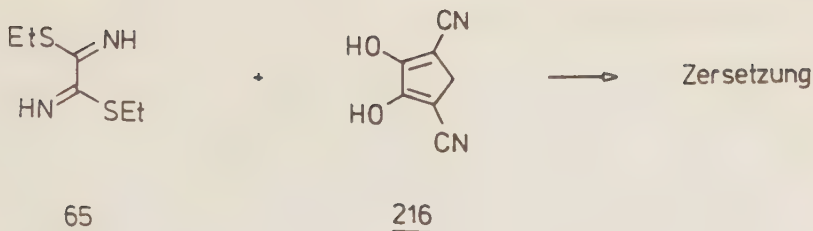
Ähnlich verläuft die Umsetzung von **63** mit **244b**. Nach einigen Minuten fällt das farblose Salz **254** aus, das in diesem Fall nicht näher untersucht wurde. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. hatte sich die Lösung tief violett gefärbt. Es konnte ein Substanzgemisch in Form eines klebrigen, violetten Öls isoliert werden, das nicht weiter gereinigt werden konnte.



Mit **226** reagieren **63** und **65** nicht. Bei längerem Erhitzen zersetzen sich **63** und **65** zwar, aber **226** ist aus dem Reaktionsgemisch unverändert isolierbar.



Bei der Reaktion von **65** mit **216** oder von **82** (siehe Kapitel 1.2.4.) mit **255** zeigt Abspaltung von Ethylmercaptan und Dunklerfärbung der Lösung die Zersetzung der Edukte an. Die öligen Produkte konnten nicht gereinigt werden.



Bei der Umsetzung von 63 mit 224 kann man das Salz 256 in Form eines hygroskopischen, gelben Pulvers isolieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 15). Auffallende Redoxreaktionen wie bei 249 wurden nicht beobachtet. Durch Erhitzen von 252 in hochsiedenden Lösungsmitteln oder durch längeres Erhitzen der Schmelze wird die Substanz nicht verändert.

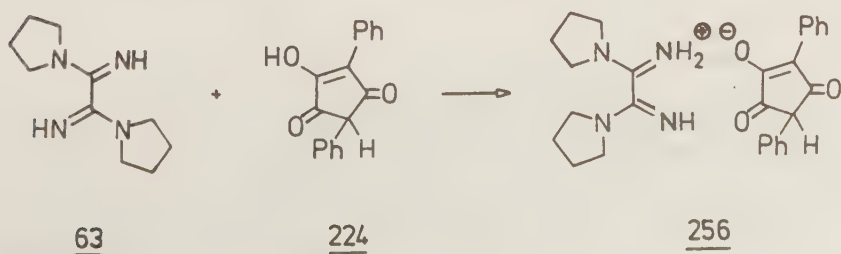
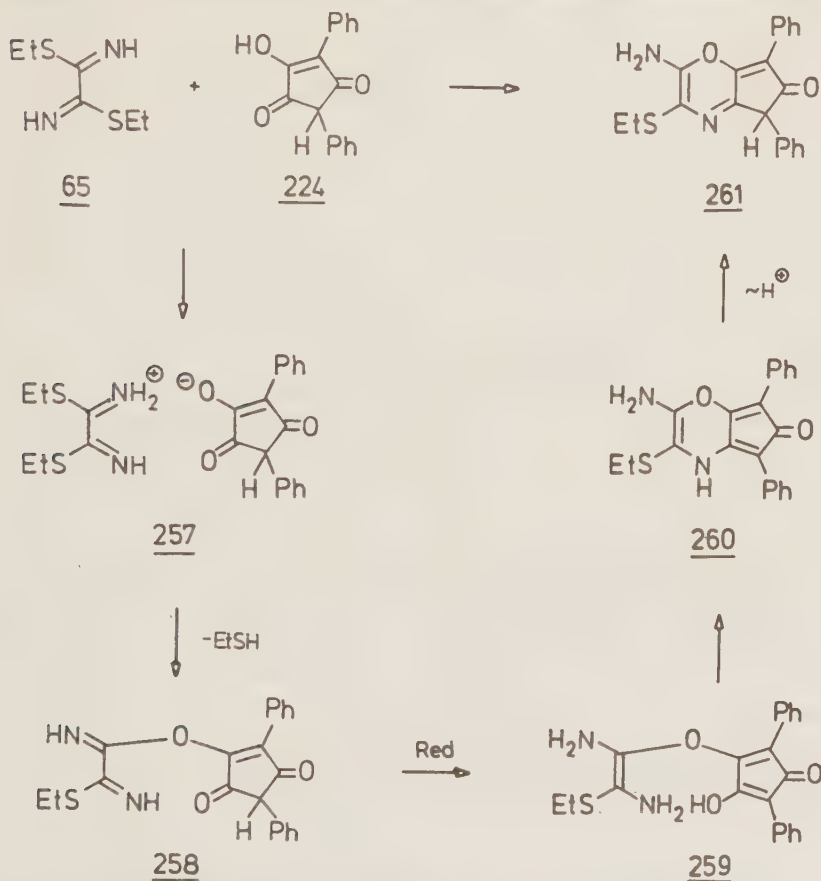


Tabelle 15: Spektroskopische Daten von 249 und 256

Verb.	^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]
249	1.87 (mc, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	24.94 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	3343
	2.90 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)	29.52 (t, $-\text{CH}_2-$)	2978
	3.41 (mc, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	49.16 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	2878
	7.39 (s, 4H, $\text{C}=\text{NH}_2^+$)	74.98 (s, $\text{C}-\text{CN}$)	2172 vs ($\text{C}=\text{N}$)
		120.01 (s, CN)	1649 m
		154.37 (s, $\text{C}-\text{O}^-$)	1587 vs
		171.84 ($\text{C}=\text{NH}_2^+$)	1370
256	1.83 (mc, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	UV/VIS (CH_3CN)	3371 breit
	3.35 (mc, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (log ϵ)	3159 breit
	4.37 (s, 1H, CH)		1722 m
	7.33 (mc, 10H, ArH)	282 (4.194)	1648 m
	8.10 (mc, 3H, NH_2)	294 s (4.085)	1574 s
		368 (4.087)	1497

Läßt man 65 und 224 bei Raumtemperatur in Ethanol miteinander reagieren, so färbt sich die Lösung zunächst tiefgrün und starker Geruch nach Ethylmercaptan macht sich bemerkbar. Nach einigen Stunden fällt aus der nun roten Lösung eine intensiv gelbe Verbindung aus, der aufgrund ihrer analytischen Daten die

Struktur **261** zuzuordnen ist (siehe Tab. 16). Der erste Reaktionsschritt dürfte analog der Umsetzung von **63** mit **224** die Salzbildung zu **257** sein. Nucleophile Substitution der Mercapto-Gruppe führt zu **258**. Auf dieser Stufe kommt es offenbar zu einer



Reaktion des Diiminoethansystems durch freiwerdendes Ethylmercaptan, und das entstandene Amin **259** reagiert wie DAMN (10) mit **216** oder **244** (siehe Kapitel 5.2.1.) unter Ringschluß zum Oxazinderivat **260**, das sich in **261** umlagert.

Reduktionen von Diiminoethanen mit Ethylmercaptanen sind bekannt, z. B.²²:

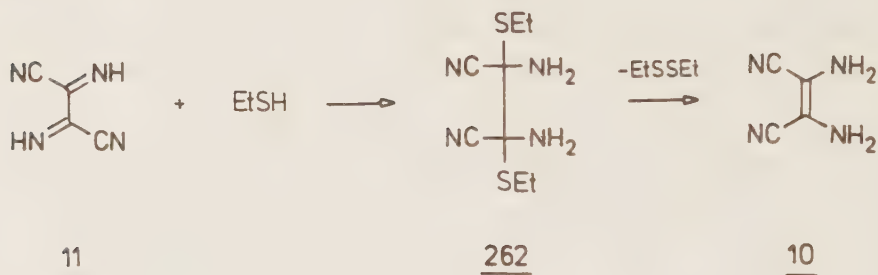
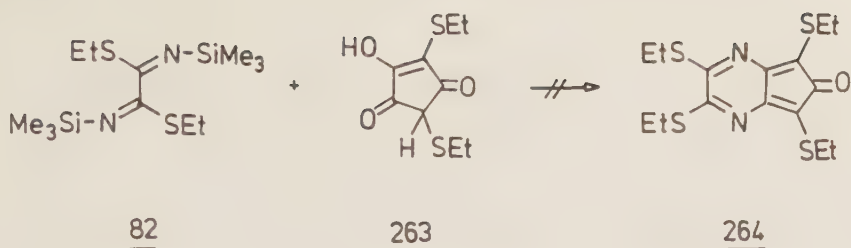


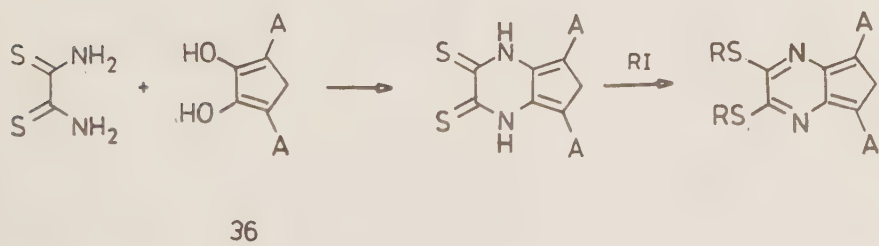
Tabelle 16: Spektroskopische Daten von 261

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) λ _{max} [nm](log ε)	MS (70 eV) m/e (%)
1.30 (t, 3H, SCH ₂ CH ₃)	3436 breit	229 (4.321)	362 (100, M ⁺)
2.94 (q, 2H, SCH ₂ CH ₃)	1756 m	268 (4.192)	333 (M - C ₂ H ₅)
4.00 (s, 2H, NH ₂)	1696 s	386 (3.941)	244 (49)
4.49 (s, 1H, CH)	1636 m		77 (5, C ₆ H ₅ ⁺)
7.48 (mc, 10H, ArH)	1318 s		

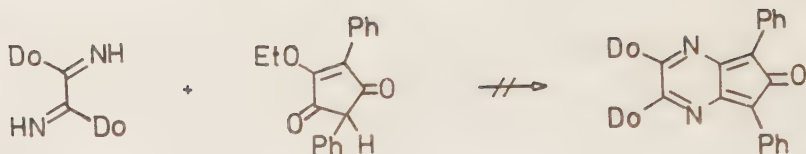
Bei der Reaktion von 82 mit 263 spaltet sich ebenfalls Ethylmercaptan ab. Es wurde ein Substanzgemisch in Form eines viskosen, schwarzroten Öls isoliert, das nicht weiter gereinigt werden konnte.



Ein anderer Weg zu Verbindungen wie 264 wäre die Reaktion von 36 mit Dithiooxamid zu 265 und anschließender Alkylierung an den Schwefelatomen. Doch sowohl bei der Reaktion von 216 und 244 als auch von 224 mit Dithiooxamid konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden.



Auch Umsetzungen von 63 und 65 mit 267 führten nicht zum Erfolg. Die Lösungen färben sich zwar anfangs tiefviolett (bei 63) bzw. tiefgrün (bei 65), doch es konnten ebenfalls nur Substanzgemische isoliert werden.



63, Do = Pyrrolidin

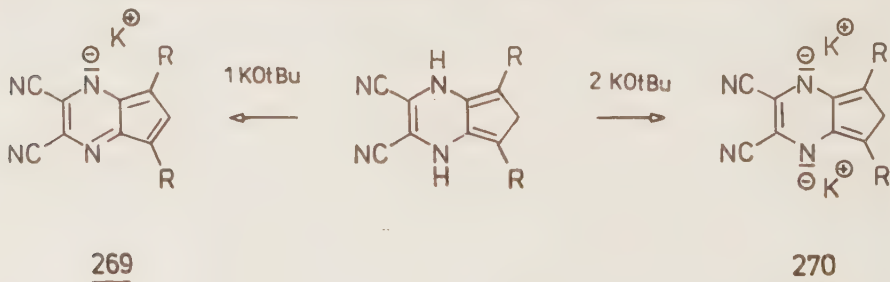
267

268

65, Do = SEt

5.3. Reaktion der Cyclopentapyrazine 245

Durch Umsetzung von 245 mit einem oder zwei Äquivalenten starker Base unter Stickstoff lassen sich rote bzw. violette luftempfindliche Salze erhalten. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß 245 an den Stickstoffatomen zu 269 bzw. 270 deprotoniert wird.

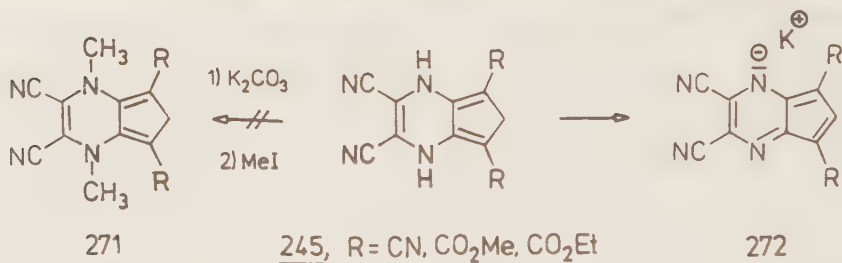


Alkylierungsversuche der instabilen Salze 269 und 270 mit Methyljodid, Tetraalkyloxoniumtetrafluoroborat oder Dimethylsulfat führten zu keinen definierten Verbindungen.

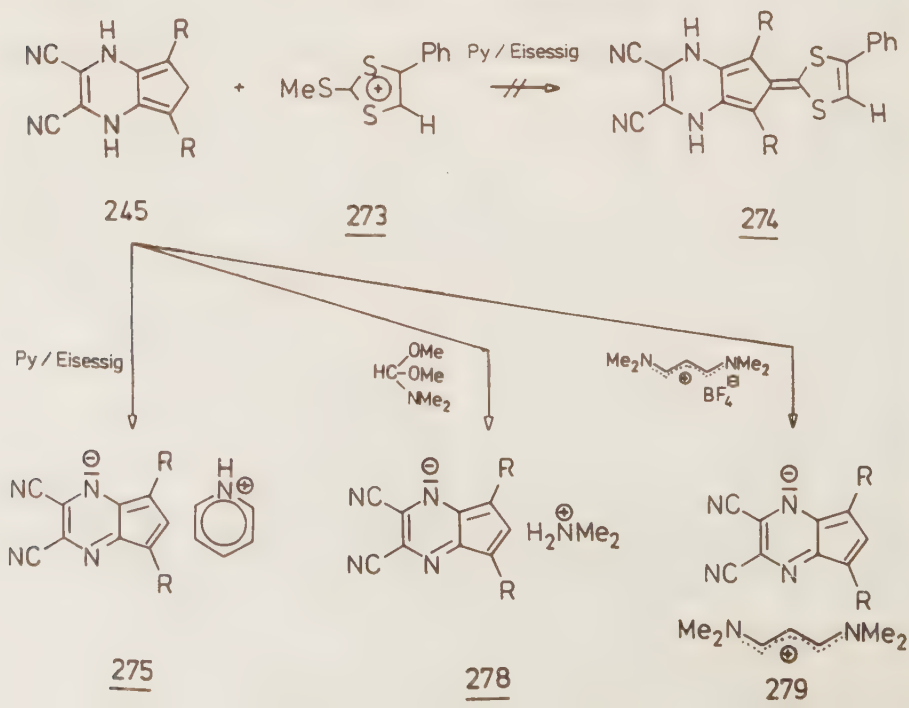
Tabelle 17: Spektroskopische Daten von **269c**, **270a** und **270c**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
269c	1.15 (t, 3H, OCH_2CH_3) 1.31 (t, 3H, OCH_2CH_3) 3.98 (q, 2H, OCH_2CH_3) 4.01 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$) 4.21 (q, 2H, OCH_2CH_3) 8.50 (s, 1H, NH)	3436 breit 2982 w 2230 w 2199 s 1733 w 1664 s 1550 s 1238 s	269 (4.282) 288 S (4.270) 297 (4.296) 375 S (4.148) 393 (4.342) 413 (4.308)
270a	3.50 (s, 2H, $-\text{CH}_2$)	3441 breit 2210 s 2136 s 1637 m 1538 s	294 (4.494) 303 S (4.440) 375 (3.904) 402 S (3.788) 430 S (3.660)
270c	1.20 (t, 6H, OCH_2CH_3) 3.76 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$) 3.86 (q, 4H, OCH_2CH_3)	3441 breit 2982 2170 1734 w 1652 1550 1458	268 (qual.) 288 S 297 375 S 393 413

Läßt man **245** mit Kaliumcarbonat und Methyljodid in Aceton miteinander reagieren, erhält man nicht das Alkylierungsprodukt **271** sondern **272**, das gelbe Kaliumsalz des Oxidationsproduktes.



Analoge Verbindungen entstehen bei dem Versuch, **245** mit **273** in Pyridin/Eisessig umzusetzen. Es bilden sich nicht die erwarteten Fulvalene **274**, sondern die Pyridiniumsalze **275**, ebenfalls Oxidationsprodukte von **245**. Auch durch Kochen von **245** in Pyridin sind die Salze **275** zugänglich.



Dimethylformamidacetal (276) oder das Iminiumsalz 277 reagieren ebenfalls nicht mit der methylenaktiven Gruppe des Cyclopentadienrings von 245. Auch hier entstehen die Salze 278 bzw. 279.

Alle diese Salze (spektroskopische Daten siehe Tab. 18) sind leuchtend gelb bzw. orange gefärbt und fluoreszieren in Lösung. Ein zu 272 analoges Kaliumsalz (orange) ist aus 236 (siehe Kapitel 5.1.) synthetisierbar und zeigt ähnliche Eigenschaften^{128a}. In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen fällt das scharfe Singulett bei 8.5 ppm auf, das dem einzelnen Proton am C-6 im Cyclopentapyrazin-anion zuzuordnen ist. Die IR-Spektren sind bis auf geringe Verschiebungen fast identisch. Im Massenspektrum von 278b (siehe experimenteller Teil) ist zu erkennen, daß aufgrund einer thermischen Alkylierungsreaktion die Verbindung 280 entstanden ist.

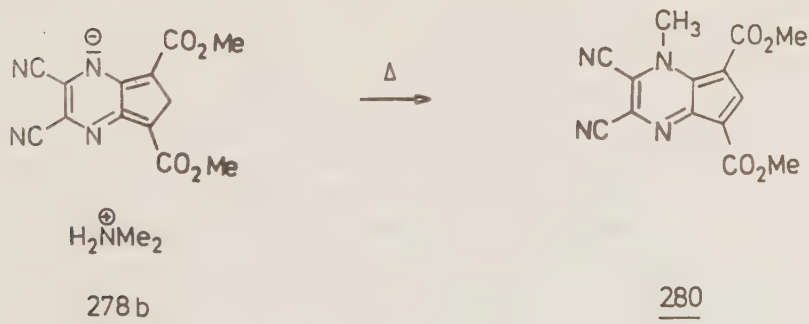


Tabelle 18: Spektroskopische Daten der Salze **272**, **275** und **278**

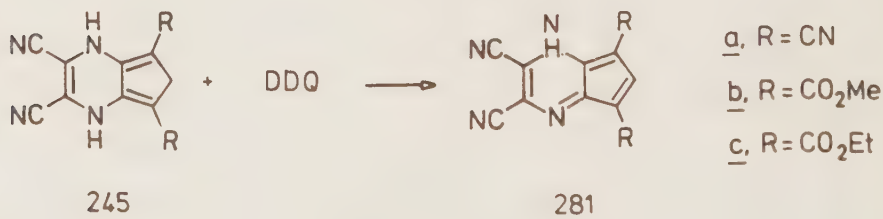
$^1\text{H-NMR-Spektren } ([\text{D}_6]\text{DMSO}), \delta [\text{ppm}]$			
	a, R = CN	b, R = CO ₂ Me	c, R = CO ₂ Et
272	8.50 (s, 1H, CH)	3.76 (s, 6H, CH ₃) 8.52 (s, 1H, CH)	1.30 (t, 6H, OCH ₂ CH ₃) 4.23 (q, 4H, OCH ₂ CH ₃) 8.50 (s, 1H, CH)
275	8.46 (mc, 5H, ArH) 8.47 (s, 1H, CH)	3.74 (s, 6H, CH ₃) 5.63 (s, 1H, NH) 8.42 (mc, 5H, ArH) 8.47 (s, 1H, CH)	1.32 (t, 6H, OCH ₂ CH ₃) 4.25 (q, 4H, OCH ₂ CH ₃) 5.80 (s, 1H, NH) 8.48 (mc, 5H, ArH) 8.50 (s, 1H, CH)
278	3.10 (s, 6H, NCH ₃) 3.37 (s, 2H, NH ₂) 8.45 (s, 1H, CH)	2.38 (s, 6H, NCH ₃) 3.33 (s, 2H, NH ₂) 8.50 (s, 1H, CH)	1.33 (t, 6H, OCH ₂ CH ₃) 2.40 (s, 6H, NCH ₃) 3.35 (s, 2H, NH ₂) 8.50 (s, 1H, CH)
IR-Spektren (KBr), $\nu [\text{cm}^{-1}]$			
	a, R = CN	b, R = CO ₂ Me	c, R = CO ₂ Et
272	3442 breit 2222 m 2202 s 1628 m 1604 s 1457 m 1095 m	3440 breit 3070 m 2226 s 1675 vs 1552 m 1462 s 1068 s	3442 breit 2982 m 2230 s 1669 s 1552 m 1459 s 1066 s

Fortsetzung der Tabelle 18:

	a, R = CN	b, R = CO ₂ Me	c, R = CO ₂ Et		
275	3441 breit	3440 breit	3442 breit		
	2205 s	3068	2980 m		
	1637 m	2226 s	2227 s		
	1610 s	1680 vs	1675 vs		
	1538 s	1554 m	1548 m		
	1490 s	1465 s	1462 s		
	1084 vs	1069 vs	1068 s		
278	3441 breit	3440 breit	3440 breit		
	2227	3084	2979 m		
	2205	2228	2225 w		
	1641 m	1675 vs	1671 vs		
	1552 s	1552 s	1543 m		
	1484 s	1463 s	1447 m		
	950 s	1069 s	1065 s		
UV/VIS-Spektren (CH ₃ CN), λ _{max} [nm] (logξ)					
272a	272c	275a	275b	278a	278c
267 S	267	242 S	256 S (4.290)	244 S	235 (4.153)
305	286 S	252	262 S (4.379)	251	280 (4.658)
314 S	295	261 S	267 (4.424)	290	311 (4.649)
383	304 S	291	287 S (4.411)	300 S	318 S (4.602)
415 S	371	300 S	294 (4.444)	329 S	323 S (4.594)
	410 S	570	302 S (3.424)	368	378 (3.521)
			415 S (2.952)	404 S	466 (3.803)

Fortsetzung von Tabelle 18: Spektroskopische Daten von 279

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	IR (KBr) $\nu [\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\log \epsilon)$
1.95 (quint, 1H)	3440 breit	241 S (4.311)
2.93 (s, 6H, NMe)	2214 s	243 S (4.424)
3.33 (s, 6H, NMe)	2204 s	251 (4.665)
5.08 (s, breit)	1626 s	295 S (4.889)
7.36 (d, 2H)	1550 m	301 (4.901)
8.18 (s, 1H, CH)	1438 s	367 (3.477)
	1120 s	430 (3.123)



Entsprechend der Dehydrierung von 234 zu 236 (siehe Kap. 5.1.) gelingt die Dehydrierung von 245 mit DDQ in Acetonitril zu den violetten Dehydrocyclopentapyrazinen 281. Die spektroskopische Daten von 281 (Tab. 19) und 236^{128a} sind ähnlich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 236 liegt das Signal für das einzelne Proton am C-2 bei 8.70 ppm. Die Verbindungen sind in Lösung rot. Erwartungsgemäß sind wegen des kürzeren Chromophors in 280 die längstwelligen Absorptionsmaxima gegenüber dem Absorptionsmaximum von 236 (523 nm) kurzweilig verschoben.

Tabelle 19: Spektroskopische Daten von 281

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CD_3CN), δ [ppm]		
a, R = CN	b, R = CO_2Me	c, R = CO_2Et
($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) 7.40 (s, 1H, NH) 8.35 (s, 1H, CH)	3.78 (s, 6H, CH_3) 8.50 (s, 1H, CH) 9.05 (s, 1H, NH)	1.38 (t, 6H, OCH_2CH_3) 4.36 (q, 4H, OCH_2CH_3) 8.83 (s, 1H, NH) 8.86 (s, 1H, NH)
IR-Spektren (KBr), ν [cm^{-1}]		
3371 breit 2226 s 1653 m 1554 m 1452 s 1196 s	3411 breit 3231 breit 2244 m 1685 s 1452 s 1066 m	3441 breit 2985 m 2237 m 1680 s 1492 s 1062 m
UV/VIS-Spektren (CH_3CN), λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)		
231 (qual.) 252 266 292 340 351 S 405 S 498 S 620 653	231 (4.172) 258 (4.297) 265 S (4.274) 298 (4.436) 343 (3.804) 350 S (3.801) 452 (2.650) 620 (1.820) 655 (1.561) 732 (1.695)	257 (4.459) 267 S (4.369) 298 (4.653) 310 S (4.486) 338 S (3.612) 350 S (3.598) 453 (2.732) 620 (1.829) 655 (1.556)

C. EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz).

¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.15 MHz).

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modelle 125 und 157, Bruker IFS 45.

UV/VIS-Spektren: Zeiss DMR 10.

Massenspektren: AEI, Ms 902

Schmelzpunkte: Büchi SMP-20, Reichert Thermovar; die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Die Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden gemäß der üblichen Standardvorschriften^{133,143} wasserfrei gehalten.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen bzw. experimentellen Teil angegeben, so sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

1) Dithiooxaldiimidsäurediethylester (65)

A: 14.60 g (0.28 mol) gasförmiges Dicyan (aus käuflicher Stahlbombe) wurden bei -10°C langsam in 40 ml (0.56 mol) Ethylmercaptan eingeleitet, dem zuvor 5 Tropfen n-Butylamin als Katalysator zugesetzt worden waren. Nach Einleiten der Hälfte des benötigten Dicyans wurde die Badtemperatur auf 10°C erhöht und die Einleitungsgeschwindigkeit verdoppelt. Gegen Ende der Reaktion wurde die stark viskose, tiefgelbe Lösung schnell auf -20°C abgekühlt, wobei sich schlagartig ein farbloser Niederschlag bildete. Nach Beendigung des Einleitens von Dicyan wurde das Gemisch zur vollständigen Kristallisation des Produkts noch 1 h im Kühlschrank aufbewahrt. Rohausb. 48.00 g (98%); das Rohprodukt ist nach Waschen mit kaltem Ligroin sauber genug zur Weiterverarbeitung.

Umkristallisation aus Ligroin. Ausb. 36.73 g (75%); farblose Nadelchen, Schmp. $52-53^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{60a} $52-53^{\circ}\text{C}$).

IR (KBr): $\nu = 3430\text{ cm}^{-1}$, 3223, 1778, 1700, 1655, 1432, 1278, 1055. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (t, 6H, CH_2CH_3), 2.87 (q, 4H, CH_2CH_3), 9.54 (s, 2H, NH).

B: 35.00 g (0.71 mol) Natriumcyanid (gelöst in 125 ml Wasser) wurden bei 40°C langsam zu 85.00 g (0.34 mol) Kupfersulfat (gelöst in 300 ml Wasser) getropft. Das dabei entstandene Dicyan wurde in 10 ml (0.14 mol) Ethylmercaptan geleitet. Katalysator und Reaktionsbedingungen wie unter 1A) beschrieben. Rohausb. 11.18 g (91%).

2) 2,2'-Diamino-2,2'-bidithiolan (76)

Gasförmiges Dicyan wurde bei -20°C in 2 ml (23.82 mmol) Dithioglykol (75) eingeleitet. Nach wenigen Minuten erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer hellgelben Kristallmasse. Die nachträglich berechnete Menge an verbrauchtem Dicyan betrug 0.62g bzw. 11.91 mmol. Ausb. 1.94 g (68%); farblose Nadeln, Schmp. $107-108^{\circ}\text{C}$ (aus Ligroin).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$	Ber.	C 29.97	H 5.03	N 11.65	S 53.34
(240.4)	Gef.	C 30.16	H 4.96	N 11.49	S 53.33

MS (70 eV, 80°C): m/e = 240(1%), 223(13%), 180(1%), 164(5%), 146(4%), 136(13%), 131(22%), 120(68%), 118(32%), 94(39%), 76(25%), 60(100%), 53(1%), 47(32%), 45(44%), 34(19%), 27(44%). Metastabiler Peak bei 38.2.

3) Cyan-N-trimethylsilyl-methanimidothiosäure-ethylester (81)

Neben 81 entsteht bei dieser Reaktion auch 82 (siehe 4).

23.7 ml (170.1 mmol) Triethylamin wurden zu 10.0 g (56.7 mmol) Dithio-oxaldiimidsäure-diethylester (65) in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid gegeben. Bei 0°C wurden langsam 29.6 ml (170.1) mmol Trimethylchlorsilan (79) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abgefrittet und mehrmals mit Ether gewaschen. Das mit den Waschlösungen ver-

einigte Filtrat wurde auf 40 ml eingeeengt und einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Ausb. 3.01 g (29%); hellgelbes Öl, Sdp. 61°C/0.1 Torr.

$C_7H_{14}N_2SSi$	Ber.	C 45.12	H 7.57	N 15.03
(186.4)	Gef.	C 45.34	H 7.77	N 15.95

MS (70 eV, 30°C): m/e = 186(2%), 171(2%), 160(1%), 158(2%), 147(6%), 143(3%), 134(10%), 127(17%), 125(22%), 119(23%), 116(15%), 102(2%), 91(7%), 84(15%), 73(100%), 27(7%). Metastabile Peaks bei 69.2 und 42.6.

4) N,N'-Bis(trimethylsilyl)-dithio-oxaldiimidsäure-diethylester (82)

Wie unter 3) beschrieben. Ausb. 10.71 g (59%); gelbes Öl, Sdp. 117°C/0.1 Torr.

$C_{12}H_{28}N_2S_2Si_2$	Ber.	C 44.95	H 8.80	N 8.74
(320.7)	Gef.	C 44.94	H 8.64	N 9.51

MS (70 eV, 160°C): m/e = 320(1%), 305(1%), 206(3%), 186(1%), 172(29%), 160(70%), 134(11%), 127(18%), 125(20%), 119(29%), 116(10%), 91(14%), 73(100%), 27(7%). Metastabile Peaks bei 42.6, 40.4 und 33.3.

5) Cyan-N-trimethylsilyl-methanimidsäure-pyrrolidid (86a)

A: 3.00 g (57.65 mmol) gasförmiges Dicyan wurden durch eine Lösung von 16.50 g (115.38 mmol) N-Trimethylsilyl-pyrrolidin (85a)⁷³ in 10 ml Essigester geleitet. Unter Erwärmung färbte sich die Lösung rot. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung im Wasserstrahlvakuum eingengt und das resultierende hellrote Öl i. Vak. destilliert. Ausb. 8.81 g (45%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 99°C/0.1 Torr.

$C_9H_{17}N_3Si$ (195.3)	Ber.	C 55.34	H 8.77	N 21.51
	Gef.	C 56.11	H 8.97	N 21.45

MS (70 eV, 20°C): m/e = 195(5%), 180(13%), 147(100%), 75(99%), 73(22%), 66(39%), 59(17%), 45(26%), 27(10%). Metastabiler Peak bei 29.6.

B: 2.79 g (14.97 mmol) **81** und 2.14 g (15.14 mmol) **85a** wurden ohne Lösungsmittel 24 h auf 150°C erhitzt. Das entstandene schwarzrote Öl wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 1.60 g (55%).

6) Cyan-N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilyl-formamidin (86b)

Wie unter 5A) beschrieben aus 2.0 g (38.4 mmol) Dicyan und 9.0 g (76.7 mmol) Trimethylsilyldimethylamin (85b)⁷³. Ausb. 4.7 g (72%); hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 70°C/0.1 Torr.

$C_7H_{15}N_3Si$	Ber.	C 49.66	H 8.93	N 24.82
(169.3)	Gef.	C 50.57	H 9.09	N 24.82

MS (70 eV, 90°C): m/e = 169(30%), 154(100%), 102(13%), 84(33%), 73(16%), 59(6%), 43(8%), 27(5%). Metastabiler Peak bei 67.6.

7) 2-Oxo-4,5-bis(1-pyrrolidino)-2H-imidazol (88a)

A: 6.00 ml (43.04 mmol) Triethylamin wurden zu 4.18 g (21.52 mmol) 63^{62} in 50 ml wasserfreiem Toluol gegeben. Bei 0°C wurden langsam Phosgen in Toluol (11,5 ml Lösung entsprechend 2.13 g bzw. 21.52 mmol Phosgen) zugetropft und das Reaktionsgemisch noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfritten von Triethylammoniumhydrochlorid unter Stickstoff und Abdestillation des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wurde ein rotbraunes Öl erhalten. Ausb. 1.62 g (35%); hellbraune Quader, Schmp. 135-137°C (aus Essigester).

$C_{11}H_{16}N_4O$	Ber.	C 59.98	H 7.32	N 25.44
(220.3)	Gef.	C 60.06	H 7.58	N 25.44

MS (70 eV, 80°C): m/e = 220(1%), 194(1%), 168(5%), 124(4%), 98(8%), 88(14%), 70(49%), 61(15%), 55(12%), 43(57%), 27(100%).

B: 5.2 g 63^{62} (26.8 mmol) und 8.0 ml (57.4 mmol) Triethylamin in 80 ml Toluol wurden bei Raumtemp. langsam mit 2.5 ml (29.3 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Unter starker Wärme- und

Gasentwicklung färbte sich die Reaktionslösung allmählich dunkel. Aufarbeitung wie unter 7A) beschrieben. Ausb. 1.8 g (31%).

8) Alkylierung von 88a

1.2 g (5.44 mmol) 88a und 1.0 g (5.44 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat (114b) wurden bei Raumtemp. 24 h in 80 ml wasserfreiem Methylenchlorid gerührt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein braunes zersetzliches Öl erhalten.

IR (Film): ν = 3600 cm^{-1} , 3340, 2940, 2250, 1600, 1050. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.49 (t, 3H, CH_2CH_3), 2.08 (mc, 8H, NCH_2CH_2), 3.65 (mc, 8H, NCH_2CH_2), 4.58 (q, 2H, CH_2CH_3).

9) 4,5-Bis(1-pyrrolidino)-2-thioxo-2H-imidazol (88b)

1.38 ml (18.10 mmol) Thiophosgen in 10 ml Toluol wurden bei 0°C langsam zu 3.47 g (17.86 mmol) 63⁶² und 5 ml (35.85 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Toluol getropft. Nach Abfritten des ausgefallenen Triethylammoniumhydrochlorids unter Stickstoff und Abdestillation des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein rotbraunes Öl erhalten, das beim Behandeln mit Essigester fest wurde. Ausb. 0.51 g (12%); hellrote Prismen, Schmp. 172-174°C (aus Essigester).

$C_{11}H_{16}N_4S$	Ber.	C 55.90	H 6.82	N 23.71	S 13.57
(236.3)	Gef.	C 55.71	H 6.93	N 23.45	S 13.63

MS (70 eV, 120-130°C): m/e = 236(4%), 203(23%), 184(8%), 166(2%), 140(8%), 134(6%), 108(7%), 97(8%), 70(82%), 43(100%), 27(41%).

Metastabiler Peak bei 55.5.

10) 4,5-Bis(ethylthio)-2-oxo-2H-imidazol (89a)

A: 2.18 g (12.35 mmol) **65** und 3.50 ml (25.01 mmol) Triethylamin wurden in 20 ml wasserfreiem Toluol gelöst und bei 0°C wurde langsam Phosgen in Toluol (6.5 ml Lösung entsprechend 1.22 g bzw. 12.35 mmol Phosgen) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde das entstandene Triethylammoniumhydrochlorid unter Stickstoff abgefrittet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der entstandene Kristallbrei aus Hexan und wenig Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 1.30 g (52%); hellgelbe Nadelchen, Schmp. 95°C.

$C_7H_{10}N_2OS_2$	Ber.	C 41.56	H 4.98	N 13.85	S 31.70
(202.3)	Gef.	C 41.67	H 5.15	N 13.93	S 31.80

B: 2.25 g (12.76 mmol) **65** und 3.56 ml (25.52 mmol) Triethylamin wurden analog Vorschrift **10A**) mit 1.12 ml (12.84 mmol) Oxalylchlorid umgesetzt. Ausb. 0.88 g (34%).

C: 2.5 g (7.8 mmol) **82** in 20 ml wasserfreiem Hexan wurden

bei Raumtemp. mit Phosgen in Toluol (2.5 ml Lösung entsprechend 0.8 g bzw. 7.8 mmol Phosgen) versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend 24 h gerührt. Das Produkt, das in Form eines hellbraunen hygroskopischen Pulvers ausfiel, wurde abgefrittet, mehrmals mit Hexan gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Ausb. 1.29 g (82%).

11) Alkylierung von 89a

1.20 g (5.94 mmol) **89a** und 1.13 g (5.94 mmol) Triethyl-oxoniumtetrafluoroborat (**114b**) wurden in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurde ein grünes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.36 (mc), 2.70 (q), 3.49 (q), 5.26 (s).

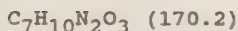
12) **4,5-Bis(ethylthio)-2-thioxo-2H-imidazol (89b)**

Bei -20°C wurde langsam eine Lösung von 2.9 ml (38.1 mmol) Thiophosgen in 20 ml Toluol zu 6.8 g (38.1 mmol) **89a** und 10.6 ml (76.2 mmol) Triethylamin in 80 ml Toluol getropft. Danach wurde das Gemisch noch 16 h bei Raumtemp. gerührt. Abfritten des Triethylammoniumchlorids unter Stickstoff und Abdestillation des Lösungsmittels i. Vak. ergab ein hochviskoses braunrotes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ (218.4)

13) 4,5-Diethoxy-2-oxo-2H-imidazol (91)

Wie unter 10A) beschrieben mit 1.6 g (11.1 mmol) 90^{59c} und 3.1 ml (22.2 mmol) Triethylamin in 20 ml Toluol und 1.1 g (11.1 mmol) Phosgen in Toluol (5.7 ml Lösung). Nach Abdestillation des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein gelbes hydrolyseempfindliches Öl erhalten.



14) 4,5,6,7-Tetrahydro-4,7-dimethyl-2-oxo-2H-imidazo[4,5-b]-pyrazin (94a)

3.2 ml (29.8 mmol) N,N'-Dimethylethyldiamin (78a) wurden langsam zu 6.0 g (29.8 mmol) 89a in 200 ml Ethanol getropft und die Lösung 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillation des bei der Reaktion freigewordenen Ethanthiols wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum eingeengt, wobei das Produkt in Form eines gelben Pulvers ausfiel. Ausb. 2.38 g (48%); hellgelbe Nadelchen (aus Ethanol), Schmp. 283°C (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (166.2)	Ber.	C 50.59	H 6.07	N 33.71
	Gef.	C 50.49	H 6.00	N 33.72

MS (70 eV, 220°C): m/e = 166(100%), 151(5%), 138(12%), 124(30%), 108(5%), 95(8%), 83(48%), 69(22%), 57(17%), 42(43%), 31(11%), 27(6%). Metastabiler Peak bei 114.7.

15) 4,5,6,7-Tetrahydro-4,7-dimethyl-2-thioxo-2H-imidazo[4,5-b]-pyrazin (94b)

Wie unter 12) beschrieben. Das so erhaltene braunrote Öl wurde in 100 ml Ethanol gelöst und langsam 3.25 ml (30.45 mmol) 78a zugeotropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde das entstandene Ethylmercaptan und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei Versuchen, den entstandenen schwarzbraunen Kristallbrei aus Chloroform umzukristallisieren, konnte eine geringe Menge 94b in Form gelblicher Nadelchen isoliert werden.

$C_7H_{10}N_4S$ (182.3)

16) 1-Hydro-2-oxo- 4,5-bis(1-pyrrolidino)-2H-imidazolium-tetra-tetrafluoroborat (112)

0.64 ml (4.56 mmol) Tetrafluoroborsäureetherat wurden zu 1.00 g (4.54 mmol) 88a in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde der farblose Niederschlag abgefrittet. Ausb. 0.81 g (58%); farblose Nadelchen, Schmp. 105°C (aus Methylenchlorid).

$C_{11}H_{17}BF_4N_4O$
(308.1)

Ber.	C 42.88	H 5.56	N 18.19
Gef.	C 42.90	H 5.58	N 18.00

17) 1-Ethyl-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-dimethyl-2-oxo-2H-imidazo-
[4,5-b]pyrazinium-tetrafluoroborat (115)

1.92 g (10.11 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (114b) in 10 ml Methylenchlorid wurden in eine Lösung von 1.68 g (10.11 mmol) **94a** in 30 ml Methylenchlorid getropft. Die Lösung, die sich sofort tief gelb färbte, wurde noch 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich ein gelbes wachsartiges Pulver ab. Ausb. 1.96 g (69%); gelbes Pulver, Schmp. 115-160°C (aus Acetonitril).

$C_9H_{15}BF_4N_4O$
(282.0)

Ber.	C 38.33	H 5.36
Gef.	C 34.82	H 7.19

18) 2,3,6,7-Tetrakis(ethylthio)-1,4,5,8-tetraazafulvalen (118)

3.20 g (9.97 mmol) **82** wurden in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und 0.76 ml (9.97 mmol) Thiophosgen in 5 ml THF zuge-
tropft. Die zunächst gelbe Lösung färbte sich beim Rühren über
Nacht dunkelgrün und es fiel ein dunkelrotes Pulver aus, das
abgefrittet und umkristallisiert wurde. Ausb. 1.74 g (94 %);
violette, metallisch glänzende, triklone Kristalle (aus Essig-
ester); rote Nadelchen (aus Acetonitril), Schmp. 202-203°C (aus
Essigester).

$C_{14}H_{20}N_4S_4$
(372.6)

Ber.	C 45.13	H 5.41	N 15.04	S 34.42
Gef.	C 45.32	H 5.48	N 14.83	S 34.68

MS (70 eV, 130°C): m/e = 372(100%), 343(55%), 315(27%), 281(13%), 186(10%), 154(8%), 114(10%), 105(8%), 102(9%), 70(10%), 60(10%), 29(34%), 27(19%).

19) 2,3,6,7-Tetrakis(ethylthio)-1-hydro-1,4,5,8-tetraaza-fulvalenium-tetrafluoroborat (147)

A: 0.80 g (2.15 mmol) **118** wurden mit 0.29 ml (2.15 mmol) Tetrafluoroborsäureetherat in 25 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. 1 h gerührt. Die Lösung färbte sich tiefviolett. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand aus Hexan/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (55%); grünmetallisch glänzende Schuppen, Schmp. 155-158°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (t, SCH₂CH₃), 3.60 (q, SCH₂CH₃).

$C_{14}H_{21}BF_4N_4S_4$ (460.4)	Ber.	C 36.52	H 4.60	N 10.44
	Gef.	C 35.69	H 4.66	N 10.62

B: Analog Vorschrift **19A**) aus 0.75 g (2.00 mmol) **118** und 0.25 g (2.15 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat.

20) 4,4',5,5'-Tetrakis(ethylthio)-2,2'-biimidazol (148)

A: 2.2 g (5.9 mmol) **118** wurden in 40 ml Ether gelöst und 0.7 g (6.3 mmol) Hydrochinon zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde der farblose Niederschlag abgefrittet, mehrmals mit Acetonitril

und Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.87 g (85%); farblose Nadelchen, Schmp. $>260^{\circ}\text{C}$ (aus Ethanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4$	Ber.	C 44.89	H 5.92	N 14.96
(374.6)	Gef.	C 44.88	H 5.92	N 14.83

MS (70 eV, $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$): $m/e = 374(100\%), 345(36\%), 313(1\%), 283(1\%), 187(1\%), 58(1\%), 43(1\%)$. Metastabiler Peak bei 318.2.

B: 0.7 ml (6.60 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin wurden zu 1.23 g (3.30 mmol) **118** in 40 ml Ethanol. Die Lösung wurde anschließend 45 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei sie allmählich farblos wurde. Beim Abkühlen fiel ein farbloser Niederschlag aus. Ausb. 1.13 g (92%).

21) 4,4',5,5'-Tetrakis(ethylthio)-1,1'-dihydro-2,2'-biimidazol-
dium-dichlorid (**150**)

A: 3.43 ml (45.00 mmol) Thiophosgen in 10 ml THF wurden zu 9.62 g (30.00 mmol) **82** in 40 ml THF getropft. Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. konnte ein graugrünes Pulver abgefrittet werden. Ausb. 5.50 g (82%); feine hellgraue Nadelchen, Schmp. 198°C (aus Acetonitril). Die Lösungen dieser Substanz zeigen starke hellblaue Fluoreszenz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_4$	Ber.	C 37.57	H 5.41	N 12.52
(447.5)	Gef.	C 36.16	H 5.59	N 12.40

MS (70 eV, 140°C): m/e = 374(100%, M - 2HCl), 345(38%), 313(1%), 312(8%), 287(3%), 283(3%), 255(1%), 187(2%), 45(3%), 36(95%).

B: Eine Lösung von **148** in Acetonitril wurde mit 2N Salzsäure angesäuert. Beim Einengen der Lösung fiel ein graues Pulver aus.

22) Reaktion von Dicyan mit Phenylelessigsäureethylester

3.17 ml (19.95 mmol) Phenylelessigsäureethylester in 20 ml Ether wurden bei -60°C langsam mit Butyllithium in Hexan (entsprechend 1.30 g bzw. 20.29 mmol Butyllithium) versetzt. Anschließend wurde gasförmiges Dicyan eingeleitet, bis sich die Lösung tiefrot gefärbt hatte. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde aus der nun tiefschwarzen Lösung das Produkt abgefrittet und mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 2.50 g (56%); tiefrotes samtartiges Pulver, das an Luft sofort zerfließt.

IR (KBr): ν = 3350 cm^{-1} , 2150, 1620, 1355. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.10 (mc), 3.68 (mc), 7.17 (mc).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{LiN}_2\text{O}_2$ (222.2)	Ber.	C 64.87	H 4.99	N 12.61
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{LiN}_2\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (240.2)	Ber.	C 60.00	H 5.46	N 11.66
	Gef.	C 57.48	H 5.69	N 14.76

23) Reaktion von Dicyan mit 186

Zu 1.3 g (11.6 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 25 ml THF

wurden 2.0 g (11.0 mmol) **186** getropft und bis zur Rotfärbung der Lösung gasförmiges Dicyan eingeleitet. Das über Nacht ausgefallene braune Kaliumsalz wurde abgefrittet und mit Ether gewaschen. Es zerfließt an der Luft sofort. Ausb. 1.4 g.

IR (KBr): ν = 3320 cm^{-1} , 2210, 2150, 2050, 1560, 1350. -

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.07 (s), 2.40 (mc), 3.10 (s), 3.53 (mc), 7.17 (mc).

24) Reaktion von Dicyan mit Phenylacetonitril

Wie unter **22**) beschrieben aus 2.0 ml (17.3 mmol) Benzylcyanid und 1.1 g (17.3 mmol) Butyllithium. Als Lösungsmittel wurde hier THF verwendet. Nach Rühren über Nacht und Abdestillation des Lösungsmittels i. Vak. wurde eine luftempfindliche Lithiumverbindung in Form eines violetten Öls erhalten, das noch stark mit THF verunreinigt war.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.97 (s, 2H), 7.33 (s, 5H).

25) 3-Ethoxy-4-hydroxy-2,5-diphenyl-muconsäuredinitril (**193**)

2 g (7 mmol) Diphenylketipinsäuredinitril (**189**)^{105,106} wurden in 8 ml (48 mmol) Orthoameisensäureethylester und 2 Tropfen Bortrifluorid-Etherat 1/2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend der Orthoameisensäureethylester abdestilliert. Der Rückstand wurde in Ether aufgeschlämmt, abgefrittet und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (68 %);

orangerotes Pulver, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3427 cm^{-1} (OH), 2170 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1596 , 1521 , 1145 . -

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.19$ (t, 3H, OCH_2CH_3), 4.08 (q, 2H, OCH_2CH_3), 7.48 (mc, 10H), 9.05 (s, 1H, OH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	C 75.93	H 5.10	N 8.86
(316.4)	Gef.	C 73.36	H 4.58	N 8.29

26) 3-Oxo-2,5-diphenyl-4-thioxo-adipinsäuredinitril (194)

3.23 g (11.20 mmol) $189^{105,106}$ wurden in 60 ml Pyridin mit 4.53 g (11.20 mmol) Lawessons-Reagenz 20 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Wasser gegossen. Der ausgefallene braune Niederschlag wurde abgesaugt und umkristallisiert. Ausb. 2.30 g (68%); mittelbraune, metallisch glänzende Plättchen, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$ (aus Acetonitril).

IR (KBr): 3415 cm^{-1} , 3297 , 3161 , 2200 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1614 , 1521 , 1406 . - UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 219\text{ nm}$ (4.337), 425 (3.524). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.40\text{ cm}^{-1}$ (mc), 8.56 (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$	Ber.	C 71.03	H 3.97	N 9.20
(304.4)	Gef.	C 68.63	H 4.15	N 8.79

MS (70 eV , 100°C): $m/e = 304(100\%)$, $278(1\%)$, $212(2\%)$, $157(2\%)$, $152(1\%)$, $117(29\%)$, $77(32\%)$, $44(64\%)$, $32(61\%)$.

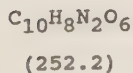
27) Dinatriumsalz des 3,6-Bis(methyloxycarbonyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrols (195a)

Analog der Herstellung von 195b nach Traube^{114f}. 3.75 g (0.16 mol) Natrium wurden in 125 ml Methanol gelöst und 20 g (0.15 mol) Malonsäuredimethylester zugegeben. Unter Eiskühlung wurden etwa 5 g (0.10 mol) gasförmiges Dicyan durch die Lösung geleitet, bis diese sich tiefrot gefärbt hatte. Schon während der Reaktion schied sich das Produkt ab. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das rotbraune Salz abgefrittet und mit Ether gewaschen. Ausb. 18.27 g (82%); rotbraunes Pulver, Schmp. >250°C.



28) 3,6-Bis(methyloxycarbonyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrol (157a)

Das Salz 195a wurde in Wasser gelöst und mit 2N Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Ethanol und Ether gewaschen. Ausb. 40%; gelbes Pulver, Schmp. >250°C.



Ber.	C 47.63	H 3.20	N 11.11
Gef.	C 46.21	H 3.35	N 10.88

29) Dinatriumsalz des 3,6-Bis(benzyloxycarbonyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrols (195c)

Analog 27 mit 1.0 g (43.5 mmol) Natrium in 140 ml Benzylalkohol und 12.0 g (42.3 mmol) Malonsäuredibenzylester. Beim Einleiten von etwa 1.5 g (28.8 mmol) gasförmigem Dicyan fiel zunächst ein farbloser Niederschlag aus. Nach einiger Zeit erfolgte die Bildung eines kirschroten Niederschlags. Nach Abfritten wurden die Feststoffe in Aceton aufgeschlämmt. Das farblose Produkt ging in Lösung, das kirschrote Salz wurde anschließend mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 4.55 g (48%); kirschrotes Pulver, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$.



Das farblose Produkt ist kein Natriumsalz. Seine Struktur konnte nicht aufgeklärt werden. Schmp. 102°C . Analyse: C 71.62, H 5.83, N 9.97; IR (KBr): 3410 cm^{-1} (breit), 1722, 1609, 1499, 1394, 1156, 1026.

30) 3,6-Bis(benzyloxycarbonyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrol (157c)

5.0 g (11.2 mmol) 195c wurden in 10 ml DMSO suspendiert und langsam 1.8 ml (31.5 mmol) Eisessig in 10 ml DMSO zugetropft. Die Suspension färbte sich hellgelb. Die Mischung wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann 24 h stehengelassen. Der gelbe Nieder-

schlag wurde abgesaugt, mit 200 ml Aceton heiß extrahiert und mit Ether gewaschen. Ausb. 2.94 g (65%); gelbes Pulver, Schmp. $>260^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6 \times 1.5 \text{ H}_2\text{O}$	Ber.	C 61.25	H 4.44	N 6.49
(431.4)	Gef.	C 61.84	H 4.69	N 6.88

31) 3,6-Bis(methyloxycarbonyl)-3,6-bis(2,4-dinitrophenyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrol (199a)

1.4 ml (11.4 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol wurden zu 1.7 g (5.7 mmol) **195a** in 25 ml DMF getropft. Die Lösung färbte sich tiefviolett und nach 3 d Rühren bei Raumtemp. konnte das Produkt abgefrittet werden. Ausb. 1.17 g (35%); hellgelbes Pulver, Schmp. 228°C (aus Toluol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_{14}$	Ber.	C 45.22	H 2.07	N 14.38
(584.4)	Gef.	C 45.43	H 2.26	N 14.12

32) 3,6-Bis(ethyloxycarbonyl)-3,6-bis(2,4-dinitrophenyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrol (199b)

Analog 31 mit 6.6 g (20.4 mmol) **195b** in 100 ml Dimethylformamid und 5.0 ml (40.8 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol. Ausb. 8.8 g (71%); leuchtend gelbes Pulver, Schmp. 251°C (aus Toluol).

$C_{24}H_{16}N_6O_{14}$ (612.4)	Ber.	C 47.07	H 2.63	N 13.72
	Gef.	C 47.27	H 2.74	N 13.65

MS (20 eV, 210°C): m/e = 612(1%), 566(5%), 538(4%), 492(6%), 191(1%), 165(3%), 105(1%), 78(15%), 76(4%), 73(5%), 63(12%), 44(100%). Metastabile Peaks bei 511.4 und 499.9.

33) 3,6-Bis(benzyloxycarbonyl)-3,6-bis(2,4-dinitrophenyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrol (199c)

Analog 31 mit 8.2 g (18.2 mmol) **195c** und 8.9 ml (36.4 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol in 40 ml DMF. Das ockerfarbene Rohprodukt wurde mit heißem Aceton extrahiert. Ausb. 3.10 g (30%); hellgelbes Pulver, Schmp. >260°C.

$C_{34}H_{20}N_6O_{14}$ (736.6)	Ber.	C 55.44	H 2.74	N 11.41
	Gef.	C 56.12	H 2.99	N 10.80

34) Reaktion von 199b mit Natriumcyanid

1.12 g (1.83 mmol) **199b** wurden mit 0.18 g (3.66 mmol) Natriumcyanid in 30 ml DMF 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend noch 54 h bei Raumtemp. gerührt. Die schwarze Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand in wenig Essigester gelöst. Die bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhaltene rote Fraktion wurde abgenommen und nach dem Abdestil-

lieren des Lösungsmittels i. Vak. konnte eine geringe Menge eines leuchtend roten Pulvers erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.96 (t), 1.21 (t), 3.76 (q), 4.01 (q), 7.95 (mc), 7.97 (mc).

35) N-Ethyloxalyl-benzildihydrazon (213)

2.39 g (10.00 mmol) Benzildihydrazon (212) wurden in 30 ml Oxalsäurediethylester 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. konnte mit Ether ein gelbes Pulver ausgefällt werden. Ausb. 0.91 g (27%); gelbe rautenförmige Kristalle, Schmp. 162-164°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 3412 cm^{-1} , 3313, 1716, 1510, 1305, 1192, 766. -
 $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.29 (t, 3H, OCH_2CH_3), 4.21 (q, 2H, OCH_2CH_3), 7.45 (mc, 13H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$	Ber.	C 63.89	H 5.36	N 16.56
(338.4)	Gef.	C 64.98	H 5.61	N 16.75

MS (20 eV, 120-130°C): m/e = 338(2%), 321(1%), 310(1%), 265(1%), 237(1%), 209(1%), 193(1%), 178(2%), 119(1%), 45(10%), 31(100%).
 Metastabile Peaks bei 284.3 und 93.7.

36) N,N'-Bis(ethyloxalyl)-benzildihydrazon (214)

Analog 35). Die Lösung wurde 20 h unter Rückfluß zum Sieden

erhitzt. Ausb. 1.62 g (37%); schwach gelbes Pulver, Schmp. 223-226°C (aus Tetrachlorkohlenstoff/Hexan).

IR (KBr): 3429 cm^{-1} , 1722, 1512, 1306, 1183, 1009, 771. -
UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 293 \text{ nm} (4.543)$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$ (438.4)

MS (20 eV, 120-130°C): m/e = 438(8%), 410(1%), 393(1%), 365(12%), 337(12%), 321(28%), 309(38%), 263(11%), 210(100%), 192(72%), 178(50%), 165(28%), 132(28%), 105(31%), 77(8%), 44(27%).
Metastabiler Peak bei 284.1.

37) Reaktion von Benzildihydrazon (212) mit Oxalylchlorid

0.5 ml (5.86 mmol) Oxalylchlorid in 10 ml Toluol wurden zu 1.24 g (5.20 mmol) 212 in 50 ml Toluol getropft. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde auf etwa 100°C erhitzt und mit 1.67 ml (12.00 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde der nun gelbe Feststoff abgefrittet, mit Ether gewaschen und zur Reinigung mit Wasser ausgekocht. Ausb. 0.98 g; gelbes Pulver, Schmp. >250°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.93 \text{ (mc)}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4$
(385.3)

Ber.	C 62.35	H 4.71	N 14.54
Gef.	C 62.72	H 4.68	N 17.58

MS (20 eV, 230°C): m/e = 384(1%), 371(1%), 324(1%), 296(1%),

264(7%), 236(10%), 221(10%), 193(7%), 178(37%), 165(6%), 119(8%),
103(100%), 76(35%), 43(38%).

**38) Benzildihydrazonidium-3,5-dicyan-2,5-cyclopentadien-1,2-
diolat (218)**

2.39 g (10.00 mmol) **212** wurden in 40 ml Ethanol mit 1.48 g
(10.00 mmol) **216** bei Raumtemp. 15 h gerührt. Die entstandene
tiefgrüne Lösung wurde bis zur Trockene eingeeengt und der
Rückstand mit Chloroform/Methanol (im Verhältnis 12:1) als Lauf-
mittel säulenchromatographisch gereinigt. Ausb. 1.10 g 28%);
grüne Flitter, Schmp. 132°C (Zers.).

$C_{21}H_{18}N_6O_2$	Ber.	C 65.27	H 4.70	N 21.75
(386.4)	Gef.	C 70.13	H 4.63	N 20.12

**39) Benzildihydrazonium-2,4-dicyan-5-oxo-1,3-cyclopentadienolat
(219)**

7.1 g (29.8 mmol) **212** wurden mit 4.4 g (30.0 mmol) **216** in
150 ml Ethanol aufgeschlämmt und die Suspension 1 h unter
Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die schwarzviolette Lösung wurde zur
Trockene eingeeengt. Der resultierende Feststoff (9.6 g; Gemisch
aus **218** und **219**) wurde mit Methylenchlorid extrahiert bis das
Lösungsmittel farblos ablief. Der Rückstand wurde mehrmals mit
Ether gewaschen und getrocknet. Schwarzes Pulver, Schmp. >260°C.

$C_{21}H_{16}N_6O_2$	Ber.	C 65.62	H 4.20
(384.4)	Gef.	C 65.71	H 4.28

40) 4,5-Diaza-3,6-dimethyl-3,5-octadien-2,7-diondihydrazon (221)

1.15 g (10.00 mmol) 2,3-Butandiondihydrazon (220)¹²⁹ und 1.35 ml (10.00 mmol) Oxalsäurediethylester wurden in 40 ml Ethanol 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der resultierende gelbe Feststoff mit Ether gewaschen. Ausb. 0.82 g (84%); gelbe Nadeln, Schmp. 133-134°C (aus Essigester).

IR (KBr): 3150 cm^{-1} , 1655, 1560, 1120. - 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 1.78 (s, 6H, CH_3), 1.93 (s, 6H, CH_3), 6.70 (s, 4H, NH_2).

$C_8H_{16}N_6$	Ber.	C 48.96	H 8.22	N 42.82
(196.3)	Gef.	C 49.37	H 8.63	N 41.16

MS (20 eV, 50-60°C): m/e = 196(2%), 180(1%), 164(1%), 152(1%), 132(1%), 98(41%), 83(10%), 69(14%), 57(100%), 41(84%).

41) 4,5,8,9,12,13-Hexaaza-3,6,7,10,11,14-hexamethyl-3,5,7,9,11,13-hexadecahexaen-2,15-diondihydrazon (222)

0.50 g (2.55 mmol) 221 wurden in 50 ml Pyridin/Eisessig einige Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der Lösung fiel nach einigen Tagen ein oranger Feststoff aus, der abge-

frittet und mehrmals mit Ether gewaschen wurde. Ausb. 0.15 g (32%); oranges Pulver, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3150 cm^{-1} , 1680, 1590, 1350, 1120.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$ (360.5)

MS (20 eV, 180°C): m/e = 360(1%), 319(1%), 304(1%), 280(5%), 237(6%), 222(5%), 198(5%), 180(5%), 155(50%), 140(11%), 99(31%), 68(63%), 57(32%), 41(100%).

42) N'-(2,4-Dicyan-5-hydroxy-1,4-cyclopentadienyl)-2,3-biacetyl-dihydrazon (223)

1.12 g (9.81 mmol) Biacetyldihydrazon (220) und 1.45 g (9.81 mmol) 216 wurden in 40 ml Ethanol suspendiert. Die Edukte lösten sich langsam auf, nach ca. 10 min fiel ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 h Rühren bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde der Niederschlag abgefrittet, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.20 g (92%); gelbes Pulver, Schmp. 200°C .

IR (KBr): 3200 cm^{-1} , 2120, 1580, 1380, 1345. -

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.13 (mc), 3.27 (s), 7.07 (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}$ (244.3)	Ber.	C 54.09	H 4.95	N 34.41
	Gef.	C 53.13	H 5.16	N 34.20

MS (20 eV, 150°C): m/e = 244(5%), 228(2%), 216(1%), 188(7%),

164(8%), 162(9%), 147(21%), 136(26%), 122(31%), 114(72%),
108(18%), 97(59%), 86(17%), 82(21%), 68(43%), 57(25%), 44(85%),
41(75%), 17(100%).

**43) Biacetyldihydrazonium-4-hydro-3,5-dioxo-2,4-diphenyl-cyclo-
pentaenolat (225)**

0.45 g (4.00 mmol) Biacetyldihydrazon (220) wurden mit
1.05 g (4.00 mmol) 224 in 20 ml Methanol 1/2 h unter Rückfluß zum
Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Feststoff
wurde abgefrittet und mit Methanol gewaschen. Ausb. 0.21 g (14%);
gelbes Pulver, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.13$ (s), 7.23 (mc).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ (378.4)

MS (70 eV): $m/e = 378(1\%), 363(1\%), 341(1\%), 263(22\%), 188(18\%),$
41(100%).

44) N,N'-Bis(methyl-acetyl-methyliden)-oxalsäuredihydrazid (230)

1.3 g (11.0 mmol) 229 wurden mit 1.0 ml (11.0 mmol) Biacetyl
in 40 ml Toluol 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Abdestil-
lieren des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Feststoff wurde mehr-
mals mit Ether gewaschen. Ausb. 1.17 g (84%); schwach gelbes
Pulver, Schmp. $>260^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.90$ (s), 2.11 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (254.2)

MS (70 eV, 130°C): $m/e = 254(1\%), 239(1\%), 211(86\%), 127(10\%), 99(1\%), 92(31\%), 91(31\%), 85(59\%), 57(7\%), 43(100\%), 32(21\%)$.
Metastabiler Peak bei 34.2.

45) 2,3-Dicyan-1,4-dihydro-6-oxo-5,7-diphenyl-6H-cyclopenta-
[2,3-b]pyrazin (241)

10.8 g (0.1 mol) DAMN (10) und 26.4 g (0.1 mol) 224 wurden in 100 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure wurde die Lösung 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol und mehrmals mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 4.3 g (13%); rotes Pulver.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (336.4)

46) 2,3,5,7-Tetracyan-1,4-dihydro-6H-cyclopenta[2,3-b]-
pyrazin (245a)

5.4 g (50.0 mmol) DAMN (10) und 7.4 g (50.0 mmol) 216 wurden in 100 ml Methanol aufgeschlämmt und die Suspension wurde unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure im vorgeheizten Ölbad

sofort zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten fiel das Produkt aus. Die Reaktionsmischung wurde noch eine weitere Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, der Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Ether gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz mit Acetonitril extrahiert. Ausb. 9.0 g (82%); feine schmutziggelbe Nadelchen, Schmp. $>265^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{N}_6$	Ber.	C 60.00	H 1.83	N 38.17
(220.2)	Gef.	C 59.89	H 2.33	N 35.57

MS (70 eV, 200°C): $m/e = 220(48\%), 193(100\%), 168(13\%), 141(7\%), 115(9\%), 89(6\%), 76(12\%), 63(11\%), 52(8\%), 44(15\%), 27(14\%)$.
Metastabiler Peak bei 169.3.

47) 2,3-Dicyan-1,4-dihydro-5,7-bis(methyloxycarbonyl)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (245b)

Analog **46** aus 2.16 g (20.00 mmol) DAMN und 4.29 g (20.00 mmol) **244a** in 50 ml Methanol. Extraktion mit Chloroform. Ausb. 5.40 g (94%); feine gelbe Nadelchen, Schmp. $234-237^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$	Ber.	C 54.55	H 3.52	N 19.57
(286.3)	Gef.	C 54.24	H 3.38	N 18.95

MS (70 eV, 150°C): $m/e = 286(22\%), 254(76\%), 227(20\%), 222(88\%), 210(12\%), 195(96\%), 183(40\%), 167(52\%), 141(10\%), 91(12\%), 77(8\%), 64(20\%), 59(100\%)$.

48) 2,3-Dicyan-1,4-dihydro-5,7-bis(ethyloxycarbonyl)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (245c)

Analog **47** aus 2.16 g (20.00 mmol) DAMN und 4.85 g (20.00 mmol) **244b** in 40 ml Methanol. Ausb. 5.50 g (88%); feine gelbe Nadelchen, Schmp. 208-210°C (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_4O_4$	Ber.	C 57.32	H 4.49	N 17.83
(314.3)	Gef.	C 57.24	H 4.50	N 17.65

MS (70eV, 140-150°C): 314(63%), 268(94%), 242(21%), 222(100%), 195(79%), 168(38%), 45(25%), 29(81%), 27(26%). Metastabiler Peak bei 228.7.

49) 1,2-Bis(N-pyrrolidino)-ethandiimindium-3,5-dicyan-2,5-cyclopentadien-1,2-diolat (249)

4.63 g (23.83 mmol) **63** wurden in 40 ml Ethanol gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. 3.53 g (23.83 mmol) **116** zugegeben. **116** löste sich auf und nach wenigen Minuten fiel aus der gelben Lösung **249** in Form farbloser Nadelchen aus. Ausb. 5.60 g (69%); farblose Nadelchen, Schmp. 97-99°C (aus Ethanol).

$C_{17}H_{22}N_6O_2$	Ber.	C 59.63	H 6.48	N 24.54
(342.4)	Gef.	C 60.71	H 7.33	N 19.47

- 50) 1,2-Bis(N-pyrrolidino)-ethandiiminium-3,5-bis(ethyloxy-carbonyl)-2,5-cyclopentadien-1,2-diolat (254)

Analog 49 aus 3.88 g (20.00 mmol) 63 und 4.84 g (20.00 mmol) 255b.

$C_{21}H_{32}N_4O_6$ (436.5)

- 51) 1,2-Bis(N-pyrrolidino)-ethandiiminium-4-hydro-3,5-dioxo-2,4-diphenyl-cyclopentaenolat (256)

1.42 g (7.30 mmol) 63 und 1.91 g (7.30 mmol) 224 wurden in 30 ml Methylenchlorid 1/2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels i. Vak. wurde das resultierende gelbe Öl mit Aceton behandelt und der entstandene Feststoff mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 1.92 g (57%); hygroskopisches gelbes Pulver, Schmp. 135-138°C.

$C_{27}H_{30}N_4O_3$	Ber.	C 70.72	H 6.59	N 12.22
(458.6)	Gef.	C 71.22	H 6.86	N 10.01

- 52) 2-Amino-3-ethylthio-5,6-dihydro-6-oxo-5,7-diphenyl-cyclopenta[2,3-b]oxazin (261)

2.20 g (8.32 mmol) 224 wurden in 25 ml Ethanol aufgeschlämmt und mit 1.47 g (8.32 mmol) 65 versetzt. Die Lösung färbte sich

tiefgrün. Nach Rühren bei Raumtemp. über Nacht wurde der ausgefallene Niederschlag abgefrittet, mehrmals mit Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (17%); intensiv gelbe, filzige Nadelchen; Schmp. 178°C.

$C_{21}H_{18}N_2O_2S$	Ber.	C 69.59	H 5.01	N 7.73
(362.5)	Gef.	C 69.64	H 4.88	N 6.86

MS (70 eV, 140-150°C): m/e = 362(100%), 333(38%), 305(3%), 277(1%), 244(49%), 215(14%), 188(12%), 183(10%), 160(9%), 155(9%), 128(7%), 116(5%), 89(7%), 77(5%), 45(8%), 31(15%).

53) Kalium-2,3,5,7-tetracyan-1,4-dihydro-1H-cyclopenta[2,3-b]-pyrazin-1-id (269a)

0.56 g (5 mmol) Kalium-tert-butylalkohol (KotBu) wurde unter Stickstoff langsam zu 1.10 g (5 mmol) **245a** in 100 ml absolutem THF gegeben. Die Lösung färbte sich sofort violett und es bildete sich ein Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag unter Stickstoff abgefrittet, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.22 g (95 %); rotes Pulver, Schmp.>250°C.

$C_{11}H_3KN_6$ (258.3)

54) Kalium-2,3-dicyan-1,4-dihydro-5,7,bis(methyloxycarbonyl)-
6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (269b)

Analog 53) aus 0.78 g (7 mmol) KOtBu und 2 g (7 mmol) **245b**
in 100 ml THF. Ausb. 2.12 g (94 %); ziegelrotes Pulver, Schmp.
>250°C.



55) Kalium-2,3-dicyan-1,4-dihydro-5,7-bis(ethyloxycarbonyl)-
6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (269c)

Analog 53) aus 1.12 g (10 mmol) KOtBu und 3.14 g (10 mmol)
245c in 50 ml THF. Ausb. 3.31 g (94 %); rotes Pulver, Schmp.
>250°C.



56) Dikalium-2,3,5,7-tetracyan-1,4-dihydro-6H-cyclopenta-
[2,3-b]pyrazin-1,4-diid (270a)

Analog 53) aus 2.5 g (22 mmol) KOtBu und 2.2 g (10 mmol)
245a in 100 ml THF. Ausb. 2.6 g (87 %); dunkelrotes Pulver,
Schmp. >250°C.



- 57) Dikalium-2,3-dicyan-1,4-dihydro-5,7-bis(methyloxycarbonyl)-
6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1,4-diid (270b)

Analog 53) aus 4.58 g (40 mmol) KOtBu und 5.73 g (20 mmol)
245b in 100 ml THF. Ausb. 6.2 g (96 %); violettes Pulver, Schmp.
>250°C.



- 58) Dikalium-2,3-dicyan-1,4-dihydro-5,7-bis(ethyloxycarbonyl)-
6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1,4-diid (270c)

Analog 53) aus 9.9 g (80 mmol) KOtBu und 12.6 g (40 mmol)
245c in 200 ml THF. Ausb. 15.5 g (99 %); violettes Pulver, Schmp.
>250°C.



- 59) Kalium-2,3,5,7-tetracyan-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id
(272a)

1.6 g (7.0 mmol) 245a wurden bei Raumtemperatur in 30 ml
Aceton aufgeschlämmt. Nach Zutropfen von 1.1 ml (17.6 mmol)
Methyliodid wurden portionsweise 2.4 g (17.6 mmol) Kaliumcarbonat
zugegeben. Die Suspension wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt
und der entstandene farblose Niederschlag abgesaugt. Die rote

Reaktionslösung wurde i. Vak. eingeengt und das ausgefallene Produkt umkristallisiert. Ausb. 1.62 g (90 %); grüngelbes Pulver, Schmp. >250°C (aus Aceton).

$C_{11}H_{11}KN_6O$	Ber.	C 51.55	H 0.39	N 32.79
(256.3)	Gef.	C 51.35	H 0.78	N 32.64

60) Kalium-2,3-dicyan-5,7-bis(methyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta-[2,3-b]pyrazin-1-id (272b)

Analog 59) aus 5.7 g (20 mmol) **245b**, 3.1 ml (50 mmol) Methyljodid und 5.8 g (42 mmol) Kaliumcarbonat in 150 ml Aceton. Ausb. 6.2 g (96 %); gelbe Nadelchen, Schmp. >250°C (aus Aceton).

$C_{13}H_7KN_4O_4$	Ber.	C 48.44	H 2.19	N 17.38
(322.3)	Gef.	C 48.24	H 2.23	N 17.56

61) Kalium-2,3-dicyan-5,7-bis(ethyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta-[2,3-b]pyrazin (272c)

Analog 60) aus 5.7 g (18.2 mmol) **245c**, 2.8 ml (45.5 mmol) Methyljodid und 5.3 g (38.3 mmol) Kaliumcarbonat. Ausb. 5.2 g (81 %); gelbe Nadelchen, Schmp. >250°C (aus Aceton).

$C_{15}H_{11}KN_4O_4$	Ber.	C 51.42	H 3.16	N 15.99
(350.4)	Gef.	C 51.21	H 3.02	N 16.22

62) Pyridinium-2,3,5,7-tetracyan-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (275a)

1.1 g (5 mmol) **245a** und 1.7 g (5 mmol) **273** wurden in 25 ml Pyridin/Eisessig (Verhältnis 1:1) 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen konnte mit 50 ml Ether ein roter Niederschlag ausgefällt werden, der mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 1.16 g (78 %); braunrotes Pulver, Schmp. >250°C (aus Ethanol).

$C_{16}H_7N_7$	Ber.	C 64.64	H 2.37	N 32.98
(297.3)	Gef.	C 64.51	H 2.32	N 32.43

63) Pyridinium-2,3-dicyan-5,7-bis(methyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (275b)

Analog **62**) aus 0.86 g (3 mmol) **245b** und 1,00 g (3 mmol) **273** in 10 ml Pyridin/Eisessig. Ausb. 0.97 g (89 %); gelbe Nadelchen, Schmp. >250°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{13}N_5O_4$	Ber.	C 59.50	H 3.61	N 19.28
(363.3)	Gef.	C 59.34	H 3.68	N 19.23

64) Pyridinium-2,3-dicyan-5,7-bis(ethyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (275c)

Analog **62**) aus 1.57 g (5 mmol) **245c** und 1.70 g (5 mmol) **273**

in 25 ml Pyridin/Eisessig. Ausb. 1.46 g (75 %); gelbe Nadelchen, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$ (aus Acetonitril).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$	Ber.	C 61.38	H 4.38	N 17.89
(391.4)	Gef.	C 61.27	H 4.38	N 17.60

65) Dimethylammonium-2,3,5,7,tetracyan-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (278a)

0.66 g (3 mmol) **245a** in 25 ml DMF wurden mit 0.71 g (6 mmol) Dimethylformamidacetal (DMFA) (**276**) versetzt und 2 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Ether versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgefrittet, mehrmals mit Ether gewaschen und umkristallisiert. Ausb. 0.48 g (61 %); orange Nadelchen, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$ (aus Acetonitril).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_7$	Ber.	C 59.31	H 3.45	N 37.24
(263.3)	Gef.	C 59.54	H 3.32	N 35.60

66) Dimethylammonium-2,3-dicyan-5,7-bis(methyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (278b)

Analog **65**) aus 5 g (17.5 mmol) **245b** und 5g (42 mmol) DMFA in 50 ml DMF. Ausb. 4.2 g (73 %); orange Nadelchen, Schmp. $>250^{\circ}\text{C}$ (aus Acetonitril).

$C_{15}H_{15}N_5O_4$	Ber.	C 54.71	H 4.59	N 21.23
(329.3)	Gef.	C 54.49	H 4.60	N 20.63

MS (20 eV, 210°C): m/e = 298(1%), 267(2%), 252(1%), 240(1%), 209(3%), 194(1%), 116(5%), 45(83%), 32(100%).

67) Dimethylammonium-2,3-dicyan-5,7-bis(ethyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (278c)

Analog 65) aus 1.57 g (5 mmol) **245c** und 1.19 g (10 mmol) DMFA in 25 ml DMF. Ausb. 1.10 g (62 %); orange Nadelchen, Schmp. >250°C (aus iso-Propanol).

$C_{17}H_{19}N_5O_4$	Ber.	C 57.14	H 5.36	N 19.60
(357.4)	Gef.	C 57.25	H 5.38	N 18.93

68) 3-Dimethylamino-N,N-dimethyl-propeniminium-2,3,5,7-tetracyan-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-1-id (279)

1.68 g (7.63 mmol) **245a** und 1.63 g (7.63 mmol) **277** wurden in 40 ml Pyridin unter Zugabe von etwas Natriummethylat 2 h auf 60°C erhitzt. Die rote Lösung wurde mit Wasser und Methylenchlorid ausgeschüttelt und die Methylenchloridphase nach Trocknen über Magnesiumsulfat zur Trockne eingeengt. Der gelbbraune Rückstand wurde aus iso-Propanol umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (30 %); gelbbraune Nadelbüschel, Schmp. >250°C.

$C_{18}H_{16}N_8$	Ber.	C 62.78	H 4.68	N 32.54
(344.4)	Gef.	C 62.59	H 4.62	N 31.87

69) 2,3,5,7-Tetracyan-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (281a)

1.10 g (5 mmol) **245a** wurden mit 1.14 g (5 mmol) DDQ bei Raumtemp. 2 h in 15 ml Acetonitril gerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abgesaugt, die rotviolette Reaktionslösung zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Ausb. 0.52 g (51 %); rotbraunes Pulver, Schmp. >250°C.

$C_{11}H_2N_6$	Ber.	C 60.56	H 0.92	N 38.52
(218.2)	Gef.	C 60.40	H 1.21	N 40.60

70) 2,3-Dicyan-5,7-bis(methyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (281b)

Analog **69**) mit 1.43 g (5 mmol) **245b**. Ausb. 1.07 g (75 %); violetteres Pulver, Schmp. >250°C.

$C_{13}H_8N_4O_4$	Ber.	C 54.94	H 2.84	N 19.71
(284.2)	Gef.	C 54.58	H 2.94	N 21.30

71) 2,3-Dicyan-5,7-bis(ethyloxycarbonyl)-1H-cyclopenta[2,3-b]-
pyrazin (281c)

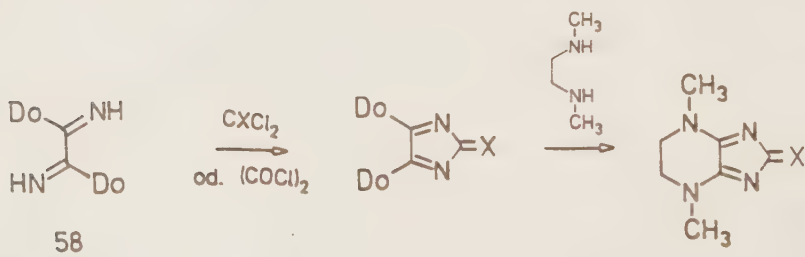
Analog 69) mit 1.57 g (5 mmol) **245c**. Ausb. 0.44 g (28 %);
violett Pulver, Schmp. >250°C.

$C_{15}H_{12}N_4O_4$
(312.3)

Ber.	C 57.69	H 3.87	N 17.94
Gef.	C 57.33	H 4.02	N 18.83

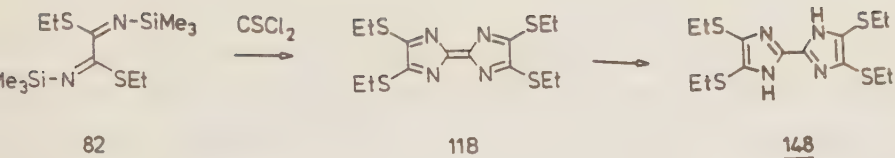
D. ZUSAMMENFASSUNG

1) Donorsubstituierte Ethandiimine (58) ergeben bei der Umsetzung mit Phosgen, Oxalylchlorid oder Thiophosgen Dehydroimidazolone und Dehydroimidazolthione (88, 89, 91). Aus 89 lassen sich mit N,N'-Dimethylethylendiamin Imidazopyrazine (94) herstellen.

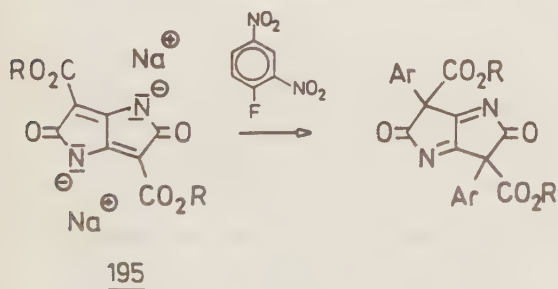


	<u>88a</u> , Do = Pyrrolidin, X = O	
Do = Pyrrolidin	<u>88b</u> , Do = Pyrrolidin, X = S	<u>94a</u> , X = O
Do = EtS	<u>89a</u> , Do = SEt, X = O	<u>94b</u> , X = S
Do = EtO	<u>89b</u> , Do = SEt, X = S	
	<u>91</u> , Do = OEt, X = O	

2) N,N'-Bis(trimethylsilyl)-dithiooxaldiimidsäurediethylester (82) reagiert mit Phosgen ebenfalls zum Dehydroimidazolone 89a, mit Thiophosgen entsteht aber ein Tetraazafulvalen (118), das sich leicht zum Tetrakis-ethylthio- biimidazol (148) reduzieren läßt.



3) Die Dinatriumsalze der 3,6-Bis(alkyloxycarbonyl)-2,5-dioxo-pyrrolo[3,2-b]pyrrole (195) lassen sich mit 2,4-Dinitrofluorbenzol an C-3/6 arylieren (Bildung von 199).



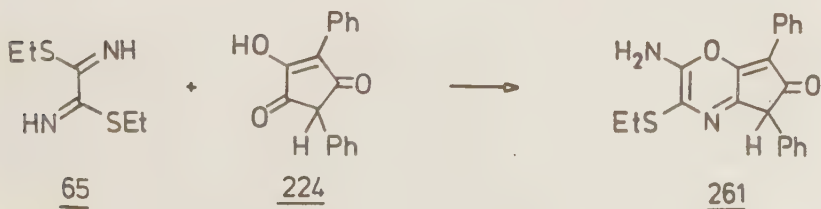
199a, R = Me

199b, R = Et

199c, R = CH₂Ph

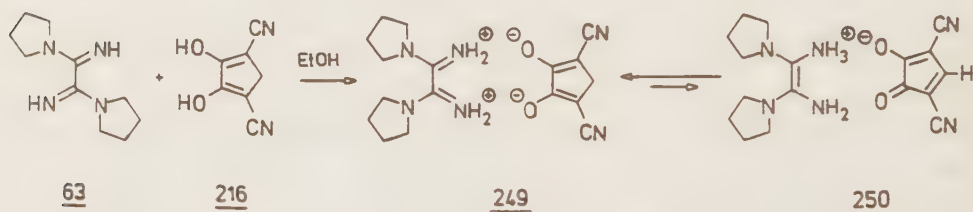
Ar = 2,4-Dinitrobenzol

4) Umsetzung von Dithiooxaldiimidsäurediethylester (65) mit Diphenylcyclopentantrion (224) führt zu einem Cyclopentaoxazin (261).

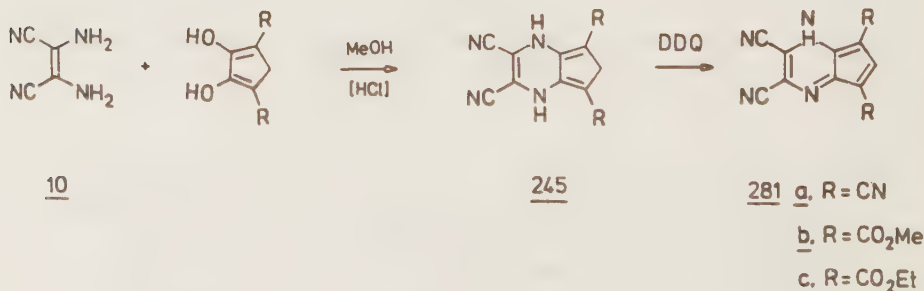


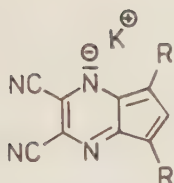
261

5) 1,2 Dipyrrolidino-1,2-diiminoethan (**63**) reagiert mit 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonitril (**216**) zum Salz des entsprechenden Cyclopentadiendiols (**249**). In Lösung oder beim Erhitzen entsteht durch intramolekulare Redoxreaktionen in geringer Menge das Salz des 3,5-Dicyan-2-oxo-1,3-cyclopentadienols (**250**).

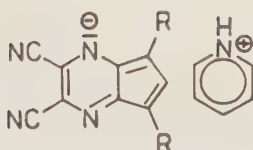


6) Die Umsetzung von DAMN (**10**) mit akzeptorsubstituierten Cyclopentadiendiolen führt zu tetraakzeptorsubstituierten 1,4-Dihydrocyclopentapyrazinen (**245**), die sich mit DDQ zu Dehydrocyclopentapyrazinen (**281**) oxidieren lassen. Aus den 1,4-Dihydro-cyclopentapyrazinen **245** lassen sich leicht Salze Salze der Dehydrocyclopentapyrazine wie **272**, **275**, **278** oder **279** herstellen.

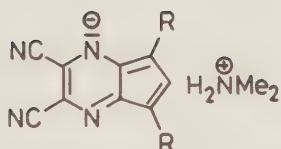




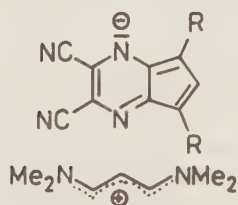
- 272 a, R = CN
b, R = CO₂Me
c, R = CO₂Et



- 275 a, R = CN
b, R = CO₂Me
c, R = CO₂Et



- 278 a, R = CN
b, R = CO₂Me
c, R = CO₂Et



- 279 R = CN

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K. Deuchert, S. Hünig, Angew. Chem. **90** (1978) 927; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17** (1978) 875.
- 2) L. A. Williams (Kodak), Res. Disclosure **1971**, 61.
- 3) H. Lang, H. Höhnelt, H. Hahn, Z. Anal. Chemie **201** (1964) 321.
- 4) Vgl. W. R. Boon, Endeavour **26** (1967) 27.
- 5) E. Weitz, K. Fischer, Angew. Chem. **38** (1925) 1110.
- 6) E. Weitz, Angew. Chem. **66** (1954) 658.
- 7) a) C. Wurster, E. Schobig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12** (1879) 1807.
b) C. Wurster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12** (1879) 528.
c) C. Wurster, R. Sendtner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12** (1879) 1803.
- 8) a) L. Michaelis, E. S. Hill, J. Am. Chem. Soc. **55** (1933) 1481.
b) L. Michaelis, Chem. Rev. **16** (1935) 243.
c) L. Michaelis, M. P. Schubert, R. K. Reber, J. A. Kuck, S. Granick, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 1678.
- 9) F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 1453.
- 10) D. L. Coffen, P. E. Garret, Tetrahedron Lett. **1968**, 2043.
- 11) D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 3370.
- 12) a) A. F. Garito, L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. J. Heeger, J. Solid State Commun. **12** (1973) 1125.
b) J. P. Ferraris, D. O. Cowan, U. Walatka, J. H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc. **95** (1979) 948.
- 13) a) A. F. Garito, A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. **7** (1974) 232.
b) J. H. Perlstein, Angew. Chem. **89** (1977) 534; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16** (1977) 519.

- c) "Proceedings of the International Conference on Low-Dimensional Conductors", Boulder, Colorado, USA, 9.-14. August 1981, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **86** (1982) 1.
- d) R. N. Lyuborskaya, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) **52** (1983) 736.
- e) M. R. Bryce, L. C. Murphy, Nature (London) **309** (1984) 119.
- f) F. Wudl, Acc. Chem. Res. **17** (1984) 227.
- g) K. Menke, S. Roth, Chem. Unserer Zeit **20** (1986) 1.
- 14) a) H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nunez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Acevedo, J. F. Kwak, J. E. Schirber, Inorg. Chem. **24** (1985) 2465.
- b) E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, Angew. Chem. **97** (1985) 968; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 968.
- 15) N. Wiberg, Angew. Chem. **80** (1968) 809; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **7** (1969) 766.
- 16) K. Kuwata, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 2101.
- 17) R. W. Hoffmann, J. Schneider, Chem. Ber. **100** (1967) 3689.
- 18) D. H. Geske, M. V. Merrit, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 6921.
- 19) E. Bacher, Dissertation, Universität München, 1984.
- 20) a) H. Böhme, P. Sutuyo, Tetrahedron Lett. **22** (1981) 1671.
- b) Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. **91** (1979) 651; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18** (1979) 616.
- 21) R. W. Begland, D. R. Hartter, F. N. Jones, D. J. Sam, W. A. Sheppard, O. W. Webster, F. J. Weigert, J. Org. Chem. **39** (1974) 2341.
- 22) O. W. Webster, D. R. Hartter, R. W. Begland, W. A. Sheppard, A. Cairncross, J. Org. Chem. **37** (1972) 4133.
- 23) a) O. W. Webster, US-Pat. 3 862 205 (1975) [Chem. Abstr. **82** 1975) P 124 821f].
- b) J. P. Ferris, N. J. Hagan jr., K. W. Alwis, J. McCrea, J. Mol. Evol. **18** (1982) 304.
- 24) a) D. W. Woodward, US-Pat. 2 499 441 (1950) [Chem. Abstr. **44** (1950) P 5898i].

- b) H. Brederbeck, G. Schmötzer, E. Oehler, Liebigs Ann. Chem. **600** (1956) 81.
- c) P. S. Robertson, J. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 2691.
- 25) Y. Ohtsuka, E. Tohma, J. Org. Chem. **44** (1979) 4871.
- 26) J. P. Ferris, W. J. Hagan jr., Tetrahedron **40** (1984) 1093.
- 27) R. W. Begland, A. Cairncross, D. S. Donald, D. R. Hartter, W. A. Sheppard, O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 4953.
- 28) R. W. Begland, D. R. Hartter, J. Org. Chem. **37** (1972) 4136.
- 29) a) R. Breslow, Chem. Eng. News **43** (1965) 90.
b) R. Breslow, Acc. Chem. Res. **6** (1973) 393.
- 30) a) R. Gompper, G. Seybold, Angew. Chem. **80** (1968) 804; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **7** (1968) 824.
b) M. Neuenschwander, A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta **53** (1970) 519.
c) R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt, G. Seybold, J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 8479.
d) R. Gompper, S. Mensch, G. Seybold, Angew. Chem. **87** (1975) 711; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14** (1975) 704.
e) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H.-U. Wagner, Tetrahedron **32** (1976) 629.
- 31) a) J. D. Roberts, Chem. Soc. Special Publ. **12** (1958) 111.
b) S. L. Manatt, J. D. Roberts, J. Org. Chem. **24** (1959) 1336.
c) R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 240.
d) G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, Angew. Chem. **85** (1973) 918; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12** (1973) 847.
e) H.-U. Wagner, Angew. Chem. **85** (1973) 920; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12** (1973) 848.
- 32) R. Gompper, T. Geßner, Angew. Chem. **97** (1985) 996; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 982.
- 33) R. Gompper, H. Glöckner, Angew. Chem. **96** (1984) 48; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23** (1984) 53.
- 34) R. Gompper, M. Junius, Tetrahedron Lett. **21** (1980) 2883.
- 35) R. Gompper, R. Guggenberger, R. Zentgraf, Angew. Chem. **97** (1985) 998; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 982.

- 36) R. Gompper, K. Bichlmayer, Angew. Chem. **91** (1979) 170; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18** (1979) 156.
- 37) R. Breslow, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **125** (1985) 261.
- 38) a) R. Mertz, Dissertation, Universität München, 1983.
b) R. Gompper, Bull. Soc. Chim. Belg. **92** (1983) 791.
c) R. Gompper, Pure Appl. Chem. - IUPAC Chemistry for the Future (H. Grunewald), S. 193, Pergamon Press, New York 1984.
d) R. Gompper, G. Glas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 39) T. Fukunaga, R. W. Begland, J. Org. Chem. **49** (1984) 813.
- 40) H. Glöckner, Dissertation, Universität München, 1986.
- 41) a) P. D. Kane, J. Mann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 224.
b) P. D. Kane, J. Mann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1984**, 657.
- 42) a) A. F. Pozharskii, I. S. Kashparov, Y. P. Andreichikov, A. I. Buryak, A. A. Konstantinchenko, A. M. Simonov, Chem. Heterocycl. Compd. (USSR) (Engl. Transl.) **7** (1971) 752.
b) M. R. Grimmett, Adv. Heterocycl. Chem. **27** (1981) 241.
- 43) M. Junius, Dissertation, Universität München, 1981.
- 44) F. Aissinger, W. Schäfer, F. Haaf, Liebigs Ann. Chem. **672** (1964) 134.
- 45) R. Oda, R. Baba, Kogyo Kagaku Zasshi **65** (1962) 294 [Chem. Abstr. **58** (1963) 1450c].
- 46) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. **66** (1848) 129.
- 47) a) A. R. Todd, N. Whittaker, J. Chem. Soc. **1946**, 628.
b) siehe dazu auch: K. Lehmstedt, H. Rolker, Chem. Ber. **76** (1943) 879.
- 48) G. Denicke, Liebigs Ann. Chem. **349** (1906) 286.
- 49) G. Tuchtenhagen, K. Ruehlmann, Liebigs Ann. Chem. **711** (1968) 174.
- 50) a) Ciba-Geigy AG (P. Roth), Swiss Pat. 602 543 (31. Juli 1978) [Chem. Abstr. **89** (1978) P 197 175c].
b) H. Buchwald, K. Ruehlmann, J. Organomet. Chem. **166** (1979) 25.

- 51) a) Semikron Gesellschaft für Gleichrichterbau und Elektronik mbH (R. Berkner), US-Pat. 3 931 026 (6. Januar 1976) [Chem. Abstr. **84** (1976) P 158 845y].
- b) Semikron Gesellschaft für Gleichrichterbau und Elektronik mbH, Brit. Pat. 1 421 149 (14. Januar 1976) [Chem. Abstr. **84** (1976) P 143 816r].
- 52) I. M. Kapetanovic, H. J. Kupferberg, Drug Metab. Dispos. **1985**, 430; [Chem. Abstr. **103** (1985) P 134 466k].
- 53) L. A. Lazukina, V. P. Kukhar, Synthesis **1979**, 747.
- 54) a) S. Karady, J. S. Amato, D. Dortmund, L. M. Weinstock, Heterocycles **16** (1981) 1561.
- b) J. S. Amato, S. Karady, R. A. Reamer, H. B. Schlegel, J. P. Springer, L. M. Weinstock, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 1375.
- c) A. A. Algieri, G. M. Luke, R. T. Standridge, M. Brown, R. A. Partyka, R. R. Crenshaw, J. Med. Chem. **25** (1982) 210.
- d) M. Geisel, R. Mews, Chem. Ber. **119** (1986) 107.
- e) siehe auch Literaturstelle 28).
- 55) H. W. Roesky, T. Gries, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **119** (1986) 366.
- 56) a) G. I. Derkach, Y. V. Piven, Zh. Obshch. Khim. **36** (1966) 1087; [Chem. Abstr. **65** (1966) 12 231b].
- b) siehe auch A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Z. Naturforsch. Teil B **36** (1981) 1273.
- c) siehe auch K. Karaghiosoff, J. P. Majoral, A. Meriem, J. Navech, A. Schmidpeter, Tetrahedron Lett. **24** (1983) 2137.
- 57) H. W. Roesky, H. Hofmann, Z. Naturforsch. **39b** (1984) 1315.
- 58) a) T. K. Brotherton, J. W. Lynn, Chem. Rev. **59** (1959) 841.
- b) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Kohlenstoff Teil D 1 (1971) 44.
- c) H. W. Roesky, H. Hofmann, Chem.-Ztg. **108** (1984) 231.
- 59) a) B. Tollens, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5** (1872) 621.
- b) A. Pinner, F. Klein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11** (1878) 1475.
- c) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **287** (1895) 265.

- d) J. Houben, E. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46** (1913) 2452.
- e) G. Hahn, W. Leopold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68** (1935) 1974.
- f) J. Houben, R. Zivadinovitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69** (1936) 2352.
- g) BASF AG (H. Cordes, J. Kranz, D. Neubauer, H. Weidinger), D. B. P. 1 443 432 (5. November 1970) [Chem. Abstr. **74** (1971) P 87 386e].
- h) K. Hartke, H. Hoppe, Chem. Ber. **107** (1974) 3121.
- 60) a) H. M. Woodburn, C. E. Sroog, J. Org. Chem. **17** (1952) 371.
- b) Röhm & Haas GmbH (W. Gruber, P. Quis), D. O. S. 1 543 424 (16. Oktober 1969) [Chem. Abstr. **72** (1970) P 89 822b].
- c) Röhm & Haas GmbH (W. Gruber, P. Quis), D. B. P. 1 543 424 (16. September 1974) [Chem. Abstr. **82** (1975) P 97 702j].
- d) M. G. Missakian, R. Ketcham, A. R. Martin, J. Org. Chem. **39** (1974) 2010.
- 61) a) J. Strakosch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5** (1872) 693.
- b) A. Pinner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16** (1883) 1656.
- c) J. A. Bladin, Bull. Soc. Chim. Fr. **41** (1884) 126.
- d) A. Senf, J. Prakt. Chem. **35** (1887) 129.
- e) D. Vorländer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24** (1891) 893.
- f) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **287** (1895) 323.
- g) H. M. Woodburn, B. A. Morehead, C. M. Chih, J. Org. Chem. **15** (1950) 535.
- h) H. M. Woodburn, L. N. Pino, J. Org. Chem. **16** (1951) 1389.
- i) W. E. Hoffmann, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Publ. No. 13 745 (89pp); Dissertation Abstr. **15** (1955) 1723.
- j) Universal Oil Products Co. (K. T. Gleim), US-Pat. 2 747 980 (29. Mai 1956) [Chem. Abstr. **50** (1956) P 17 408g].
- k) H. M. Woodburn, C. M. Chih, D. H. Thorpe, J. Org. Chem. **22** (1957) 846.
- 62) H. M. Woodburn, W. S. Zehrung, J. Org. Chem. **24** (1959) 1184.
- 63) H. M. Woodburn, B. A. Morehead, W. H. Bonner, J. Org. Chem. **14** (1949) 555.

- 64) a) R. C. O'Gee, "The Reaction of Cyanogen with Ethylenediamine and its Alkyl Derivatives", Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Publ. No. 3 426 (1951).
b) H. M. Woodburn, R. C. O'Gee, J. Org. Chem. **17** (1952) 1235.
c) H. M. Woodburn, J. R. Fisher, J. Org. Chem. **22** (1957) 895.
- 65) O. Hinsberg, E. Schwantes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903) 4040.
- 66) a) R. Andreasch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14** (1881) 1447.
b) K. H. Stieger, Monatsh. Chem. **37** (1916) 635.
- 67) a) H. Pauly, E. Waltzinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46** (1913) 3132.
b) H. M. Woodburn, B. G. Pautler, J. Org. Chem. **19** (1954) 863.
- 68) A. W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20** (1887) 2251.
- 69) a) A. B. Whitehouse, "The Reaction of Cyanogen with Glycols and the Monoethers of Ethylene Glycol", Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Publ. No. 23 479 (1957).
b) H. M. Woodburn, A. B. Whitehouse, B. G. Pautler, J. Org. Chem. **24** (1959) 210.
- 70) a) E. L. Graminsky, "The Reaction of Cyanogen with Aminoalcohols", Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Publ. No. 18 752 (1958).
b) H. M. Woodburn, E. L. Graminsky, J. Org. Chem. **23** (1958) 819.
- 71) a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 351, Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
b) ebenda S. 183
- 72) a) S. H. Langer, S. Connell, I. Wender, J. Org. Chem. **23** (1958) 50.
b) E. W. Abel, J. Chem. Soc. **1960**, 4406.
- 73) a) L. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, Chem. Ber. **93** (1960) 2804.
b) M. J. C. Hewson, R. Schmutzler, Inorg. Synth. **1978**, 179.
c) R. A. Pike, R. L. Schank, J. Org. Chem. **27** (1962) 2190.

- 74) H. G. Viehe, Z. Janousek, Angew. Chem. **85** (1973) 837; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12** (1973) 806.
- 75) K. Bichlmayer, Dissertation, Universität München, 1979.
- 76) G. Maier, L. H. Franz, H. G. Hartan, K. Lanz, H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **118** (1985) 3196.
- 77) a) R. J. Hoaglin, D. H. Hirsch, J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 3468.
b) E. W. Garbisch jr., R. F. Sprecher, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 6785.
- 78) M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. J. Becker, Chem. Rev. **65** (1965) 261.
- 79) H. Glöckner, Diplomarbeit, Universität München, 1982.
- 80) T. Eicher, M. Urban, Chem. Ber. **113** (1980) 408.
- 81) J. P. Freeman, R. C. Grabiak, J. Org. Chem. **41** (1976) 1887.
- 82) R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl, H. Huber, Chem. Ber. **99** (1966) 2526.
- 83) S. B. Coan, D. E. Trucker, E. J. Becker, J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 900.
- 84) H.-U. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 85) a) D. H. Williams, I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., S. 204, Thieme Verl., Stuttgart 1975.
b) siehe auch Literaturstelle 71), S. 369.
- 86) J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 4495.
- 87) K. Clausen, S. O. Lawesson, Nouv. J. Chim. **4** (1980) 43.
- 88) a) R. Guggenberger, Dissertation, Universität München, 1985.
b) R. Gompper, R. Weiß, Angew. Chem. **80** (1968) 277; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **7** (1968) 296.
c) R. Weiß, R. Gompper, Tetrahedron Lett. **1970**, 481.
d) R. Gompper, R. Guggenberger, Tetrahedron **42** (1986) 839.
e) R. Gompper, R. Guggenberger, Tetrahedron **42** (1986) 849.
f) R. Gompper, R. Guggenberger, Tetrahedron Lett. **27** (1986) 159.
- 89) H. Bauer, Chem. Ber. **100** (1967) 1701.

- 90) a) R. Kreher, J. Seubert, Tetrahedron Lett. **1966**, 3015.
b) Casella Farbwerke Mainkur AG, Brit. Pat. 1 020 305 [Chem. Abstr. **64** (1966) P 17 758h].
c) E. Carstensen-Oeser, Chem. Ber. **104** (1971) 3108.
- 91) a) U. Mayer, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Tetrahedron Lett. **1966**, 5221.
b) siehe dazu auch Literaturstelle 47b.
- 92) J. P. Freeman, J. F. Hansen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 961.
- 93) R. Gompper, M. Junius, H.-U. Wagner, Tetrahedron Lett. **1981**, 2973.
- 94) H. U. Kibbel, P. Hansen, Z.Chem. **21** (1981) 121.
- 95) H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 4756.
- 96) a) H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Z. Naturforsch. Teil B **18** (1963) 406.
b) H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Chem. Ber. **99** (1966) 843.
- 97) Y. Sakaino, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1983**, 1063.
- 98) a) H. Tanino, T. Okada, T. Goto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45** (1972) 1474.
b) T. Goto, H. Tanino, T. Kondo, Chem. Lett. **1980**, 431.
- 99) P. R. Moses, J. Q. Chambers, J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 945.
- 100) C. T. Pedersen, O. Hammerich, Heterocycles **21** (1984) 467.
- 101) R. Mertz, Dissertation, Universität München, 1983.
- 102) a) siehe dazu H. Röchling, Z. Naturforsch. **25b** (1970) 931.
b) siehe dazu D. P. Matthews, J. P. Whitten, J. R. McCarthy, Synth. **1986**, 306.
- 103) D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, Tetrahedron Lett. **1974**, 2549.
- 104) a) Ciba-Geigy AG (A. Iqbal, L. Cassar), Eur. Pat. 61 426 (29. September 1982) [Chem. Abstr. **98** (1983) P 73 838n].

- b) Ciba-Geigy AG (L. Cassar, A. C. Rochet, A. Iqbal), Eur. Pat. 94 911 (23. November 1983) [Chem. Abstr. **100** (1984) P 87 260q].
- c) Ciba-Geigy AG (L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochet), Eur. Pat. 98 808 (18. Januar 1984) [Chem. Abstr. **100** (1984) P 176 461y].
- d) Ciba-Geigy AG (L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochet), Eur. Pat. 102 318 (7. März 1984) [Chem. Abstr. **101** (1984) P 55 530g].
- e) Ciba-Geigy AG (M. Dost, A. Iqbal, A. C. Rochet), Eur. Pat. 133 156 (13. Februar 1985) [Chem. Abstr. **102** (1985) P 186 667 j].
- 105) a) A. Spiegel, Liebigs Ann. Chem. **219** (1883) 1.
b) J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. **282** (1894) 1.
c) P. Karrer, K. A. Gehrckens, W. Heuss, Helv. Chim. Acta **9** (1926) 446.
- 106) a) R. Schenk, Liebigs Ann. Chem. **219** (1894) 21.
b) J. Volhard, F. Henke, Liebigs Ann. Chem. **219** (1894) 45.
- 107) a) S. P. Bhutani, S. S. Chibber, T. R. Seshadri, Indian J. Chem. **8** (1970) 406.
b) H. M. Chawla, K. Chakrabarty, S. Niwas, S. S. Chibber, Synth. Commun. **12** (1982) 507.
- 108) Y. Solberg, Z. Naturforsch. **32c** (1977) 292.
- 109) Ciba-Geigy AG (A. C. Rochet, A. Iqbal, J. Pfenninger, L. Cassar), Eur. Pat. 0 163 609 (23. Mai 1985) [Chem. Abstr. **104** (1986) P 150 155j].
- 110) a) C. Walsh, Acc. Chem. Res. **13** (1980) 148.
b) T. C. Bruice, Acc. Chem. Res. **13** (1980) 256.
- 111) P. R. Sleath, J. B. Noar, G. A. Eberlein, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 3328.
- 112) M. Naktsuka, K. Nakasuji, I. Murata, I. Watanabe, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, Chem. Lett. **1983**, 905.
- 113) a) M. Nencki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5** (1872) 886.
b) C. Moureu, I. Lazennec, Bull. Soc. Chim. **35** (1906) 520.
- 114) a) W. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31** (1898) 191.
b) W. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31** (1898) 2938.

- c) W. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35** (1902) 4121.
 - d) siehe auch W. Köhl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903) 172.
 - e) W. Traube, Liebigs Ann. Chem. **332** (1904) 104.
 - f) W. Traube, C. Hoepner, Liebigs Ann. Chem. **332** (1904) 118.
 - g) W. Traube, M. Braumann, Liebigs Ann. Chem. **332** (1904) 133.
 - h) W. Traube, F. Heinemann, Liebigs Ann. Chem. **332** (1904) 148.
 - i) W. Traube, W. Sander, Liebigs Ann. Chem. **332** (1904) 155.
 - j) W. Traube, A. Lazar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46** (1913) 3438.
- 115) a) T. Kumagai, K. Satake, K. Kidoura, T. Mukai, Tetrahedron Lett. **24** (1983) 2275.
- b) K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, Chem. Lett. **1983**, 743.
 - c) K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, Chem. Lett. **1984**, 2033.
 - d) T. Kumagai, S. Tanaka, T. Mukai, Tetrahedron Lett. **25** (1984) 5669.
 - e) T. Mukai, A. Konno, T. Kumagai, K. Satake, Chem. Lett. **1985**, 1809.
 - f) siehe dazu auch H. D. Stachel, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **295** (1962) 735.
- 116) a) T. J. Dolce, "Reaction of Cyanogen with Compounds Containing Hydrogen Made Active by Neighboring Groups", Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Mic. 58-1943 (1958).
- b) H. M. Woodburn, T. J. Dolce, J. Org. Chem. **25** (1960) 452.
- 117) a) B. Corain, J. Organomet. Chem. **157** (1978) C 19.
- b) B. Corain, A. Del Pra, F. Filira, G. Zanotti, Inorg. Chem. **18** (1979) 3523.
 - c) B. Corain, C. Crotti, A. Del Pra, F. Filira, G. Zanotti, Inorg. Chem. **20** (1981) 2044.
 - d) B. Corain, M. Basato, H.-F. Klein, Angew. Chem. **93** (1981) 1034; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20** (1981) 972.
 - e) B. Corain, M. Basato, J. Organomet. Chem. **232** (1982) C 59.

- f) B. Corain, M. Basato, G. Visentin, G. Zanotti, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 1217.
- g) B. Corain, M. Basato, A. Marcomini, Inorg. Chim. Acta **74** (1983) 1.
- h) B. Corain, M. Basato, A. Del Zotto, G. Zanotti, Inorg. Chem. **22** (1983) 2744.
- i) B. Corain, M. Basato, E. Mori, G. Valle, Inorg. Chim. Acta **76** (1983) L 277.
- j) M. Basato, B. Corain, A. C. Veronese, F. D. Angeli, G. Valle, G. Zanotti, J. Org. Chem. **49** (1984) 4696.
- 118) a) G. W. Moersch, A. R. Burkett, J. Org. Chem. **36** (1971) 1149.
- b) A. Chucholowsky, Dissertation, Universität München, 1983.
- 119) H. Hiller, Dissertation, Universität München, 1965.
- 120) a) A. P. Krapcho et al., J. Org. Chem. **43** (1978) 138.
- b) A. P. Krapcho, Synthesis **1982**, 805.
- c) A. P. Krapcho, Synthesis **1982**, 893.
- 121) R. Metze, Angew. Chem. **68** (1956) 580.
- 122) a) H. Schlesinger, Angew. Chem. **72** (1960) 563.
- b) siehe dazu auch R. A. Carboni US-Pat. 2 904 544 (1959) [Chem. Abstr. **54** (1960) 11062].
- 123) M. Brufani, W. Fedeli, G. Giacomello, A. Vaciago, Chem. Ber. **96** (1963) 1840.
- 124) a) R. Pflieger, F. Reinhardt, H. G. Hahn, Angew. Chem. **68** (1956) 680.
- b) R. Pflieger, H. G. Hahn, Chem. Ber. **90** (1957) 2411.
- c) R. Pflieger, E. Garthe, K. Rauer, Chem. Ber. **96** (1963) 1827.
- 125) a) J. Kopecky, J. Smejkal, F. Turecek, A. Fojtik, V. Hanus, Tetrahedron Lett. **24** (1984) 2613.
- b) Röntgenstruktur: Dr. H.-U. Wagner, Universität München, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 126) R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, Angew. Chem. **95** (1983) 553; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22** (1983) 543.

- 127) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 7, S. 394, Springer Verl., Berlin 1920.
- 128) a) T. Geßner, Dissertation, Universität München, 1986.
b) R. C. Cookson, K. R. Friedrich, J. Chem. Soc. C **1966**, 1641.
- 129) D. H. Busch, J. C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. **78** (1956) 1137.
- 130) L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **284** (1895) 245.
- 131) a) W. Wislizenius, F. Melms, Liebigs Ann. Chem. **436** (1924) 106.
b) M. Orchin, L. W. Butz, J. Am. Chem. Soc. **65** (1943) 2296.
- 132) a) D. C. Morrison, A. Fürst, J. Org. Chem. **21** (1956) 470.
b) K. Asano, S. Asai [Chem. Abstr. **54** (1960) 14 278b].
- 133) Autorenkollektiv, Organikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 134) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, S. 559, Springer Verl., Berlin 1920.
- 135) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 25, S. 224, Springer Verl., Berlin 1920.
- 136) W. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35** (1902) 3201.
- 137) a) H.-J. Metz, H. Neunhoeffer, Chem. Ber. **115** (1982) 2807.
b) H. Neunhoeffer, G. Köhler, H.-J. Degen, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 78.
- 138) a) L. E. Hinkel, G. O. Richards, O. Thomas, J. Chem. Soc. **1937**, 1432.
b) R. P. Linstead, E. G. Noble, J. M. Wright, J. Chem. Soc. **1937**, 911.
c) H. Bredereck, G. Schmötzer, Liebigs Ann. Chem. **600** (1956) 95.
d) F. D. Popp, J. Heterocycl. Chem. **11** (1974) 79.
- 139) H. W. Rothkopf, D. Wöhrle, R. Müller, G. Koßmehl, Chem. Ber. **108** (1975) 875.
- 140) C. F. Koelsch, T. A. Geissman, J. Org. Chem. **3** (1938) 480.
- 141) E. Blumenthal, Dissertation, Universität München, 1969.

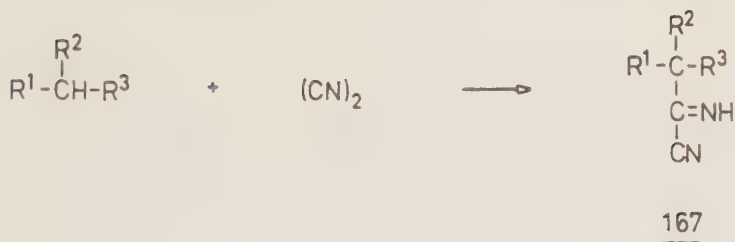
- 142) J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, N. Tyutyulkov, Monatsh. Chem. **115** (1984) 21.
- 143) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme Verl., Stuttgart 1975.

F: ANHANG

Tabellarische Übersicht der Reaktionsprodukte von Dicyan mit methylenaktiven Verbindungen:

1. Additionsprodukte (1:1)

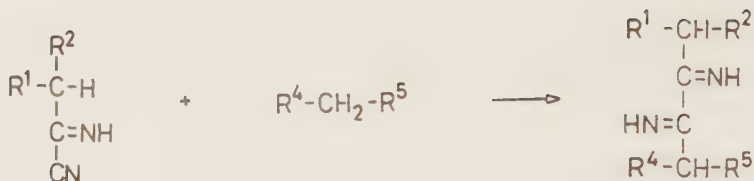
R ¹	R ²	R ³	Literatur
-CO ₂ Me	-CO ₂ Me	-H	117j
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-H	114e, 114f
-CO ₂ Et	-COOH	-H	114e, 114f (Derivat)
-CO ₂ Et	-CN	-H	114i, 116b
-CN	-CN	-H	116
-CO ₂ Et	-COPh	-H	114h
-CO ₂ Et	-COMe	-H	114b, 114e, 114g, 117d, 117j
-CONHPh	-COMe	-H	116
-COMe	-COMe	-H	114b, 114e, 117
-COMe	-COPh	-H	114i, 117d, 117j
-COPh	-COPh	-H	117j
-COCMe ₃	-COCMe ₃	-H	117i, 117j
-NO ₂	-Me	-H	116
-NO ₂	-Et	-H	116



2. Nicht-reaktive Verbindungen

R ¹	R ²	R ³	Literatur
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-nBu	58a, 116b
-CO ₂ Et	-COMe	-COMe	58a
-CO ₂ Et	-Cl	-H	116b
-COMe	-COME	-Cl	58a
-COMe	-COCF ₃	-H	117j
-COCMe ₃	-COCF ₃	-H	117j
-CN	-CH ₂ CN	-H	116b
-CN	-Ph	-H	116b
-NO ₂	-H	-H	116b
-NO ₂	-Me	-Me	58a, 116b
-NO ₂	-nPr	-H	116b
-Ph	-Ph	-Ph	58a
-Ph	-Ph	-4-Pyr	58a

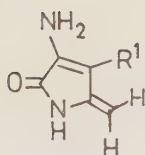
3. Additionsprodukte (1:2)



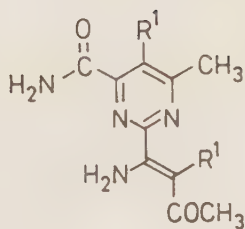
169

R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	Literatur
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	114a, 114c. 114e
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-COMe	Lactambildung
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-COMe	-COMe	Lactambildung
-CO ₂ Et	-COOH	-CO ₂ Et	-COOH	114a (Derivat)
-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	114a,c,e (Derivat)
-CO ₂ Et	-COMe	-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	114e, 114g
-CO ₂ Et	-COMe	-CO ₂ Et	-COMe	114b, 114e
-CO ₂ Et	-COPh	-CO ₂ Et	-COPh	114h
-COOH	-COMe	-COOH	-COMe	114g (Derivat)
-COMe	-COMe	-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	114e
-COMe	-COMe	-CO ₂ Et	-COMe	114e
-COMe	-COMe	-COMe	-COMe	114b, 114e, 114g

4. Pyrrole und Pyrimidine (Corain)



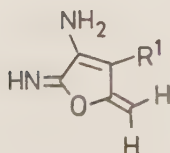
177



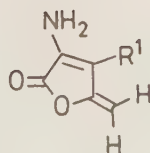
178

R ¹	R ²	R ³ = H	Literatur
-CO ₂ Et	-COMe		117j / 117d, 117j
-COMe	-COMe		117j / 58c, 117c, 117j
-COPh	-COMe		117j / 117d, 117j

5. Furane (Corain^{117j})

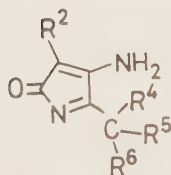


175, R¹ = COCH₃

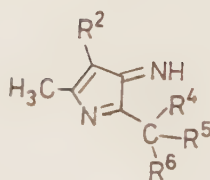


176, R¹ = COCH₃

6. Pyrrole (Traube)



180



182

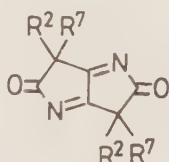
Typ A (180):

R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Literatur
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-COMe	-H	114f
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-COMe	-Me	114f
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-COMe	-Et	114f
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-COMe	-CH ₂ Ph	114f
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-COPh	-H	114f
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-Me	-H	114f
-CO ₂ Et	-CO ₂ Et	-CH(CO ₂ Et) (COMe)	-H	114f
-CO ₂ Et	-COMe	-COMe	-H	114f
-COMe	-CO ₂ Et	-COMe	-H	114e
-CN	-CO ₂ Et	-COMe	-H	114i
-CN	-COMe	-COMe	-H	114i

Typ B (182):

R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Literatur
-COMe	-CO ₂ Et	-COMe	-H	114e
-COMe	-COMe	-COMe	-H	114e

7. Pyrrolo[3,2-b]pyrrole



R ²	R ⁷	Literatur
-CO ₂ Et	-H	114a-f, 114j
-CO ₂ Et	-Me	114a, 114c, 114e (Derivat)
-CO ₂ Et	-Et	114e (Derivat)
-CONH ₂	-Me	114e (Derivat)
-CONH ₂	-Et	114e (Derivat)
-CO ₂ H	-Me	114e (Derivat)
-Ph	-H	108, 109
-tBu	-H	115e

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name	Alfred Claus Herbert Engelhardt
geboren am	4. November 1955
Geburtsort	München
Eltern	Alfred Engelhardt, Betriebsmeister Ingeborg Engelhardt, geb. Burkhardt

Schulbildung:

1962-1965	Volksschule an der Guldeinstraße in München
1965-1966	Volksschule an der Ridlerstraße München
1966-1975	Humanistisches Ludwigs-Gymnasium München
Juni 1975	Abitur

Studium:

Nov. 1975	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1978	Diplomvorprüfung
Mai 1980	Diplomhauptprüfung
Juni 1980-	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gommper am Institut für Organische Chemie der Universität München
März 1981	

Wehrdienst:

Apr. 1981-	Ableisten des Grundwehrdienstes in München
Juni 1982	

Dissertation:

Juli 1982-

Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr.

Nov. 1988

Rudolf Gompper

Berufstätigkeit:

Juli 1982-

Tätigkeit als teilzeitbeschäftigte wissen-

Juni 1986

schaftliche Hilfskraft am Institut für

Organische Chemie der Universität München

Juli 1986-

Mithilfe bei einem Forschungsvorhaben der

Juni 1987

Deutschen Forschungsgesellschaft als wissenschaftlicher Angestellter an demselben Institut

